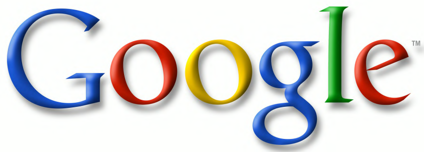


JAHRBUCH

DER

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

RICHARD MEYER




SIGILLVM ACADEMIAE HARVARDIANAE IN NOV ANG
CHRISTO ET ECCLESIAE
VE RI TAS

JAHRBUCH DER CHEMIE

JAHRBUCH DER CHEMIE

BERICHT

ÜBER DIE

WICHTIGSTEN FORTSCHRITTE DER REINEN

UND

ANGEWANDTEN CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG

VON

H. BECKURTS-BRAUNSCHWEIG, C. A. BISCHOFF-RIGA,
E. F. DÜRRE-AACHEN, J. M. EDER-WIEN, P. FRIEDLAENDER-WIEN, O. HAEUSSERMANN-STUTTGART, F. W. KÜSTER-CLAUSTHAL,
J. LEWKOWITSCH-LONDON, M. MÄRCKER-HALLE,
W. MUTHMANN-MÜNCHEN, F. RÖHMANN-BRESLAU

HERAUSGEGEBEN

VON

RICHARD MEYER

BRAUNSCHWEIG

IX. JAHRGANG 1899

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1900

VORWORT.

Die Mitarbeiterliste des „Jahrbuches der Chemie“ hat diesmal insofern eine Veränderung erfahren, als Herr Seubert die Berichterstattung über anorganische Chemie, durch welche er fünf Jahre lang so wirksam an der Bearbeitung des Jahrbuches theilgenommen hat, wegen Mangel an Zeit niederlegen musste. An seine Stelle ist auf Wunsch des Herausgebers Herr W. Muthmann in München getreten. Der Plan des Kapitels „anorganische Chemie“ hat dadurch keine wesentliche Aenderung erfahren.

Braunschweig, im Juni 1900.

Der Herausgeber:

Richard Meyer.

Verzeichnifs der Mitarbeiter.

Professor Dr. H. Beckurts-Braunschweig: Pharmaceutische Chemie; Chemie der Nahrungs- und Genufsmittel.

Professor Dr. C. A. Bischoff-Riga: Organische Chemie.

Professor Dr. E. F. Dürre u. Fr. v. Kügelgen-Aachen: Metallurgie.

Professor Dr. J. M. Eder, K. K. Reg.-Rath, und Professor E. Valenta-Wien: Photographie.

Professor Dr. P. Friedlaender-Wien: Chemische Technologie der Spinnfasern.

Professor Dr. C. Haeufsermann-Stuttgart: Brenn- und Explosivstoffe; anorganisch-chemische Technik.

Professor Dr. F. W. Küster-Clausthal: Physikalische Chemie.

Dr. J. Lewkowitsch-London: Technologie der Fette und Erdöle.

Professor Dr. M. Märcker, Geh. Reg.-Rath, W. Naumann u. L. Bühring-Halle a. S.: Agriculturchemie; Technologie der Kohlehydrate und Gährungsgewerbe.

Professor Dr. Richard Meyer-Braunschweig: Theer- und Farbenchemie.

Professor Dr. W. Muthmann-München: Anorganische Chemie.

Professor Dr. F. Röhmann-Breslau: Physiologische Chemie.

INHALTSVERZEICHNISS.

Physikalische Chemie.

Von

F. W. Küster.

Das scheidende Jahrhundert hat uns in Robert Wilhelm Bunsen den Altmeister entrissen, der länger als die Hälfte dieses Jahrhunderts forschend und lehrend unsere Wissenschaft förderte, in allen ihren Theilen, ganz besonders aber auch in der physikalischen Chemie. Ausgestattet mit den hervorragendsten Naturforschertugenden, hatte er sein langes Leben ganz in den Dienst der Wissenschaft gestellt, und so wurden ihm denn Erfolge zu Theil, so epochemachend und von so dauernder Bedeutung, wie sie nur wenigen Sterblichen vergönnt waren. Die Spectralanalyse allein würde ausreichen, seinen Namen, gemeinsam mit dem Gustav Kirchhoff's, unsterblich zu machen; ihr reihen sich die mit H. E. Roscoe ausgeführten photometrischen Untersuchungen an. Die Construction des nach Bunsen benannten galvanischen Elementes ermöglichte ihm seine bahnbrechenden elektrolytischen Arbeiten, und das Eiscalorimeter wurde ein ebenso wichtiges wie bequemes Hülfsmittel zur Controle von Atomgewichten. Aber nicht nur die grofsen, glänzenden Errungenschaften in der reinen Wissenschaft haben Bunsen's Namen unsterblich gemacht, auch viele kleine, oft unscheinbare Dinge, die aber doch seit Langem zum Lebensbedürfnifs für jeden Chemiker geworden sind — wie Brenner, Stative und vieles Andere — werden dafür sorgen, dafs der Name Bunsen nie der Vergessenheit anheimfallen wird. Sein Photometer ist in den Gas- und elektrischen Lichtwerken allgemein im Gebrauch; der Bunsenbrenner aber dient jetzt im Haushalte wie in der Industrie als Wärmequelle, während er andererseits die Glühkörper der Auerlampen zum Leuchten bringt.

Ganz am Schlufs des dem Berichtsjahre vorhergehenden Jahres verstarb Hermann Wilhelm Vogel, einer der hervorragendsten und eifrigsten Förderer auf dem Gebiete der Photochemie und der Spectralanalyse.

In Carl Friedrich Rammelsberg verloren wir einen Forscher, der mit Recht ein halbes Jahrhundert lang als erste Autorität auf dem Gebiete der Mineralchemie galt. Auch die Krystallographie verdankt ihm Arbeiten von dauerndem Werthe. Er war der Erste, der in Preufsen ein Unterrichtslaboratorium einrichtete.

Auch der Physiker Gustav Wiedemann ist hier zu nennen, am meisten wohl bekannt durch sein grofses Lehrbuch der Elektricität und die Herausgabe der Annalen der Physik. Er hat aber die physikalische Chemie, welche er in Leipzig eine Reihe von Jahren als akademischer Lehrer vertrat, auch durch einige wichtige Arbeiten gefördert; sie betrafen die Dissociation wasserhaltiger Salze und die Wanderung der Ionen bei der Elektrolyse; die sorgfältige Bestimmung des Ohm ist für die Elektricitätslehre und die Elektrochemie von Wichtigkeit gewesen.

Literatur. Von den Erscheinungen des Berichtsjahres auf dem Büchermarkte ist in erster Linie die längst ersehnte dritte Auflage von Ostwald's Grundrifs der allgemeinen Chemie (Leipzig, Engelmann, 1899) zu begrüfsen. Der Grundrifs fehlte seit Jahren und war auch für schweres Geld nicht mehr aufzutreiben, was im Interesse des Unterrichtes sehr zu bedauern war. Da er doch in jedes Interessenten Hand ist, kann an dieser Stelle auf eine Besprechung füglich verzichtet werden. — Von desselben Autors Lehrbuch der allgemeinen Chemie ist des 2. Bandes 2. Theil, 4. Lieferung ausgegeben. (Leipzig, Engelmann, 1899.) Dieselbe umfafst die Seiten 605 bis 828 und behandelt die chemischen Gleichgewichte zweiter Ordnung. — Die mit Recht so beliebte und weit verbreitete kleine Elektrochemie von R. Lüpke ist in dritter, wesentlich vermehrter und verbesserter Auflage erschienen. (Berlin, Springer, 1899.)

Hülfsmittel. Eine äufserst einfache und dem Anscheine nach recht zweckmäfsig construirte automatische Quecksilberluftpumpe ist von F. Friedrichs[1]), ein Apparat zum Reinigen des Quecksilbers von W. Palmaer[2]) beschrieben worden.

Die zur Lösung praktischer wie theoretischer Fragen gleich wichtige Methode der Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen ist von F. M. Raoult[3]) noch weiter ausgebildet worden, so dafs jetzt Gefrierpunkte auf 0,001° genau, unter Umständen sogar auf 0,0002° bestimmt werden können.

---

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, 498. — 2) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1391—1392. — 3) Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 616—661.

S. L. Bigelow[1]) hat mit gutem Erfolge den Beckmann'schen Siedeapparat für Molekulargewichtsbestimmungen elektrisch geheizt. Eine Spirale aus 20 cm Platindraht von 0,1 mm Stärke hängt frei in der zu erhitzenden Lösung, die ein Strom von etwa 2 Amp. zu sehr gleichmäfsigem Kochen bringt. Da der Widerstand etwa 5 Ohm beträgt, genügt eine Stromquelle von 10 Volt.

Der innere Widerstand von Normalelementen ist von E. Cohen[2]) untersucht worden. Derselbe ändert sich natürlich unberechenbar mit Menge und Lage der ausgeschiedenen Krystalle in der Lösung. Werden die Elemente mit klarer Lösung und möglichst wenig Depolarisationsmittel gefüllt, so ist ihr Widerstand wesentlich kleiner und recht constant, so dafs solche Elemente besonders brauchbar für Galvanometeraichungen sind.

J. H. van't Hoff[3]) hat darauf hingewiesen, wie die Bestimmung der elektromotorischen Kraft und der Leitfähigkeit als Hülfsmittel für gewisse analytische Arbeiten dienen kann, z. B. für die Beantwortung der Frage, ob eine sich mit einem Salze allmählich sättigende Lösung den Sättigungszustand schon erreicht hat oder nicht.

Stöchiometrische Untersuchungen.

Massenverhältnisse chemischer Verbindungen.

Unleidliche Zustände waren dadurch entstanden, dafs im Laufe der letzten Jahre sich drei Reihen von Atomgewichtszahlen eingebürgert hatten, deren Grundlagen der Sauerstoff mit 16,000, mit 15,96 und mit 15,88 ist. Hier dürfte nun endlich eine durchschlagende Besserung erreicht sein dadurch, dafs die Deutsche Chemische Gesellschaft auf Vorschlag der Commissionsmitglieder H. Landolt, W. Ostwald und K. Seubert[4]) eine Tabelle der Atomgewichtszahlen zur Annahme empfohlen hat, welcher Sauerstoff gleich 16,000 zu Grunde liegt[5]). Diese Zahlen sind für den praktischen Gebrauch bestimmt und deshalb mit nur so viel Stellen aufgeführt, dafs auch die letzte noch als sicher gelten darf. In der Wissenschaft pflegt man bekanntlich eine Stelle mehr aufzunehmen, so dafs die vorletzte als sicher, die letzte als unsicher angesehen wird, was aus bekannten rechnerischen Gründen geboten erscheint.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 22, 280—287. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 723—736. — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 57—60. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2761—2768. — [5]) Vergl. Jahrb. 8 (1898), 65.

Stöchiometrie der Gase.

O. Bleier und L. Kohn[1]) haben nach dem schon vor 12 Jahren von Schall angegebenen Princip ein allgemein anwendbares Verfahren der Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Druck ausgearbeitet. Der von ihnen benutzte Apparat zeichnet sich dem Schall'schen gegenüber durch wohlthuende Einfachheit im Bau und in der Handhabung aus. Die Bestimmung beruht darauf, dafs in mehr oder weniger verdünnter Luft bei constanter Temperatur der gewogene Körper verdampft wird, worauf man das ursprüngliche Volumen durch Druckänderung wieder herstellt, die man an einem Differentialmanometer abliest. Aus den mitgetheilten Daten ergiebt sich, dafs die Methode recht gute Resultate giebt.

Stöchiometrie der Flüssigkeiten.

Von M. Reinganum[2]) ist eine neue Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)\frac{(v-b)^4}{v^3} = RT$$

aufgestellt worden, bezüglich deren auf das Original verwiesen werden mufs.

Ist d_c die kritische Dichte eines Stoffes, T_c die kritische Temperatur, p_c der kritische Druck, so ist das Molekulargewicht

$$m = \frac{d_c}{3{,}6} \cdot 22{,}4 \cdot \frac{T_c}{273} \cdot \frac{1}{p_c},$$

wie aus Untersuchungen von Young hervorgeht. Das heifst mit anderen Worten, das kritische Volumen ist 3,6 mal so grofs, als es sich bei Anwendung der Gasgesetze berechnet.

Eine andere Beziehung der Dichte als bei der Temperatur T zu den oben genannten Gröfsen hat Mathias aufgestellt in dem Ausdruck

$$d_c = \frac{d}{2\left(2 - \frac{T}{T_c}\right)},$$

welcher mit dem obigen combinirt

$$m = 11{,}4\, d \frac{T_c}{p_c\left(2 - \frac{T}{T_c}\right)}$$

ergiebt. D. Berthelot[3]) hat nach dieser Formel die Molekulargewichte vieler Stoffe berechnet. Sie stimmen bei den meisten

---

[1]) Monatsh. f. Chem. 20, 505—539. — [2]) Inaug.-Dissert., Göttingen, 1899. — [3]) Compt. rend. 128, 606—609.

mit denen der Gase und Dämpfe vollkommen überein, gröfsere Abweichungen finden sich nur bei einigen Hydroxylverbindungen. Von diesen ergab

	M gefunden	*M* berechnet
Essigsäure	80,6	60
Methylalkohol	45,8	32
Aethylalkohol	51,6	46
Propylalkohol	64,8	60
Wasser	25,1	18

Also auch hiernach sind die Molekeln der Körper im gasförmigen und im flüssigen Zustande im Allgemeinen identisch — ein Schlufs, zu dem auch andere Forscher auf anderen Wegen ja schon mehrfach gekommen sind.

Im Allgemeinen werden optisch active Molekeln anders drehen, als ihre Spaltungsproducte, z. B. ihre Ionen. Deshalb ist auch ein gewisser Zusammenhang vorherzusehen zwischen dem Drehungsvermögen der Lösung eines optisch activen Salzes und dem Grade seiner Ionenspaltung, also auch seiner Leitfähigkeit. E. Rimbach[1]) hat nun diesen Zusammenhang zwischen Ionenspaltung und Drehvermögen an Lösungen von Mandelsäure und ihrer Natriumsalze ganz der Theorie entsprechend bestätigen können. Es ist deshalb ganz unzulässig — was aber doch sehr oft geschieht — bei schwachen Elektrolyten aus Messungen Grenzwerthe zu extrapoliren.

Aus den Oberflächenspannungen verdünnter bis gesättigter Lösungen von Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Lithiumchlorid geht nach C. E. Linebarger[2]) hervor, dafs bei steigendem Molekulargewicht der Salze die Oberflächenspannung kleiner wird.

Stöchiometrie fester Stoffe.

Der Streit, ob die „flüssigen Krystalle“ homogene Gebilde seien oder nicht, ist immer noch nicht ganz vorüber. Einen Beitrag zur Lösung der Frage liefert eine Arbeit von R. Abegg und W. Seitz[3]) über das dielektrische Verhalten einer krystallinischen Flüssigkeit. Das p-Azoxyanisol zeigt bei der Umwandlung der isotropen in die anisotrope Flüssigkeit keine plötzliche Aenderung der Dielektricitätsconstante, sowie sich aber in der krystallinischen Flüssigkeit Krystalle der festen Form abzuscheiden beginnen, wird das Telephonminimum unscharf und die Constante ändert sich plötzlich. Die anisotrope Flüssigkeit ist nun zwar trübe — was verdächtig ist, aber da das Telephonminimum scharf bleibt, so scheint ein Inhomogenwerden durch Ausscheiden fester Kryställchen doch ausgeschlossen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **28**, 251—256. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 411—415. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **29**, 491—493.

Auch R. Schenck[1]) hat sich weiter mit den „flüssigen Krystallen“ beschäftigt. Die Umwandlungstemperatur des p-Azoxyanisols blieb unverändert sowohl nach fractionirter Krystallisation, wie auch nach dem Umkrystallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln, so dafs an der Einheitlichkeit der flüssigen Krystalle nicht zu zweifeln ist. Ostwald hat nun die Vermuthung ausgesprochen, dafs bei den krystallinischen Flüssigkeiten ein kritischer Punkt fest-flüssig bestehe, der in der Nähe des Umwandlungspunktes liege. Der Autor hat versucht, diese Annahme zu prüfen. Er kommt zu dem Schlufs, dafs ein Druck von 364 resp. 243 Atm. dazu gehöre, um kritische und Umwandlungstemperatur gleich werden zu lassen.

In einer vierten Untersuchung über die krystallinischen Flüssigkeiten theilen R. Schenck und Fr. Schneider[2]) mit, dafs durch steigenden Zusatz von Benzophenon das anfangs enantiotrope p-Azoxyanisol monotrop wird. Gemische aus p-Azoxyphenetol und p-Azoxyanisol zeigen ein Verhalten, das die Verfasser zu dem Schlusse führt, flüssige isomorphe Mischungen seien Lösungen. Dem wird man zustimmen können und müssen. Daraus darf man aber nicht weiter schliefsen, dafs nun auch die festen isomorphen Mischkrystalle nicht von den Lösungen zu trennen seien. Der Referent hat ja gerade deshalb den Unterschied zwischen Lösungen und (vollkommen) isomorphen Mischungen aufgestellt, weil in ersteren Concentrationsunterschiede sich durch die Bethätigung des osmotischen Druckes auszugleichen suchen, in den isomorphen Mischungen aber nicht. In gemischten flüssigen Krystallen steht aber einer Osmose nichts im Wege. — Die Depressionsconstante des p-Azoxyanisols ist sehr grofs, 719 bis 767, für Cholesterylbenzoat ist sie gar 1151 bis 1176.

P. Orloff[3]) hat den Einflufs zahlreicher Lösungsgenossen auf die Ausbildung der Chlornatriumkrystalle untersucht. Während viele Substanzen an den Krystallen ungewöhnliche Flächen hervorrufen, thun andere das nicht, ohne dafs eine Gesetzmäfsigkeit zum Vorschein käme.

S. D. Gloss[4]) hat das Molekulargewicht von rhombischem, monoklinem und plastischem Schwefel, gelöst in Naphtalin und in Phosphor, nach der Gefriermethode bestimmt. Es ergaben sich keine Unterschiede für die verschiedenen Modificationen, denen demnach in gelöster Form dasselbe Molekulargewicht S_8 zukommt. Wir haben es also mit physikalischer Iso-

---

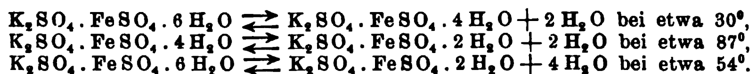
[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **28**, 280—288. — [2]) Ibid. **29**, 546—547. — [3]) Zeitschr. f. Krystallogr. **31**, 516—517. — [4]) The Journ. of physical Chem. **2**, 421—426.

merie zu thun, die an die Krystallstructur gebunden ist und deshalb mit dieser verschwindet.

K. Schaum[1]) hat seine Untersuchungen über hylotrop-isomere Körperformen[2]) weiter fortgesetzt. Die beiden krystallisirten Schwefelformen sind physikalisch-isomer, der amorphe, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Schwefel steht aber zu ihnen im Verhältnifs der chemischen Isomerie, da er sicher von dem gewöhnlichen unterkühlten Schwefel verschieden ist und physikalische Isomerie zwischen flüssigen Substanzen nicht vorkommt. Mit dieser Annahme ist in Uebereinstimmung, dafs die Erstarrungstemperatur des Schwefels abhängig ist von der Höhe und der Dauer des Erhitzens, was darauf hindeutet, dafs in dem geschmolzenen Schwefel etwas Neues gelöst ist, das durch das Erhitzen entsteht. Der Vorgang ist wahrscheinlich eine mit der Temperatur rasch fortschreitende Dissociation. Wie bekannt ist, wird Schwefel bei 168° plötzlich sehr zähe. Da hierbei Wärme verbraucht wird, ist die neue Form energiereicher. — Das Zinn ist trimorph und besitzt zwei Umwandlungspunkte. Der eine liegt zwischen 17° und 35°, der andere bei etwa 200°.

Wie nicht anders zu erwarten war, folgt aus Versuchen, die D. Gernez[3]) angestellt hat, dafs die Dämpfe des rothen und des gelben Quecksilberjodids identisch sind. Durch Impfung der sich condensirenden Dämpfe kann man ganz nach Belieben die rothe oder die gelbe Form des Salzes erhalten. Es handelt sich also augenscheinlich um eine Verschiedenheit, die in der Krystallstructur begründet ist und deshalb mit dieser verschwindet (Verdampfen, Lösen).

Die Zahl der eingehend untersuchten Beispiele von Salzen, welche sich bei verschiedenen Temperaturen mit verschiedenem Krystallwassergehalt abscheiden, ist wieder vermehrt worden. Für das Kaliumferrosulfat haben F. W. Küster und A. Thiel[4]) die Löslichkeit für die Temperaturen von 0 bis 100° untersucht und bei der graphischen Darstellung einen Curvenzug erhalten, der sich aus drei Einzelcurven zusammensetzt, deren Schnittpunkte bei 30° und bei 87° liegen. Diese drei Curven gehören drei verschiedenen Salzen an, die sechs, resp. vier und zwei Molekeln Krystallwasser enthalten. Die Curven liefsen sich auch mehr oder weniger weit über die Schnittpunkte hinaus verfolgen, woraus sich ein weiterer Umwandlungspunkt ergab:

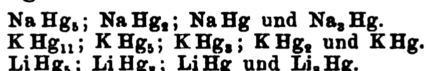


$$K_2SO_4 . FeSO_4 . 6\,H_2O \rightleftarrows K_2SO_4 . FeSO_4 . 4\,H_2O + 2\,H_2O \text{ bei etwa } 30^\circ,$$
$$K_2SO_4 . FeSO_4 . 4\,H_2O \rightleftarrows K_2SO_4 . FeSO_4 . 2\,H_2O + 2\,H_2O \text{ bei etwa } 87^\circ,$$
$$K_2SO_4 . FeSO_4 . 6\,H_2O \rightleftarrows K_2SO_4 . FeSO_4 . 2\,H_2O + 4\,H_2O \text{ bei etwa } 54^\circ.$$

---

[1]) Liebig's Ann. 308, 18—40. — [2]) Vgl. Jahrb. 1898, S. 22 f. — [3]) Compt. rend. 126, 1516—1519. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 21, 118—121.

Die Amalgame des Lithiums, Kaliums und Natriums sind von E. Maey[1]) sehr sorgfältig auf ihre Volumenverhältnisse hin untersucht worden. Knicke in den Volumencurven treten bei den folgenden Mischungen auf, die der Verf. deshalb als „Verbindungen“ ansieht:


$NaHg_5$; $NaHg_2$; $NaHg$ und Na_3Hg.
KHg_{11}; KHg_5; KHg_3; KHg_2 und KHg.
$LiHg_5$; $LiHg_3$; $LiHg$ und Li_3Hg.

Der Chemiker wird sich kaum entschliefsen, diese „Verbindungen“ als chemische aufzufassen, man wird sie vielmehr mit den krystallwasserhaltigen Salzen etc. zu den „Krystallstructurverbindungen“ rechnen. Es wäre deshalb wohl von Interesse, die Volumenverhältnisse dieser „Verbindungen“ auch im flüssigen Zustande ausführlich zu untersuchen.

Die verdünnten Lösungen.

Eine interessante Untersuchung über flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel ist von P. Walden[2]) ausgeführt worden. Sehr viele Stoffe, darunter auch viele anorganische Salze, lösen sich leicht in Schwefeldioxyd, und zwar zum Theil unter Ionenspaltung, die oft beträchtlicher ist, als in den entsprechenden wässerigen Lösungen. Zuweilen sind die Lösungen charakteristisch gefärbt. Die in Schwefeldioxyd gelösten Salze zeigen sämmtlich elektrische Leitfähigkeit, die zum Theil beträchtlicher gefunden wurde, als die der Lösungen in Wasser. Bei fortschreitender Verdünnung ist die Leitfähigkeitszunahme meist viel gröfser als in Wasser. So ist z. B. für Jodkalium in Wasser $\mu_{512} - \mu_{16}$ etwa gleich 10, in Schwefeldioxyd aber 45,5. Die in Wasser beobachteten Regelmäfsigkeiten der Ionengeschwindigkeiten finden sich in Schwefeldioxyd vielfach nicht wieder. — Die molekulare Siedepunktserhöhung berechnet sich für Schwefeldioxyd zu 15,02, während sie sich in bester Uebereinstimmung aus Versuchen mit Acetanilid, Naphtalin und Toluol zu 15,00 ergiebt. Als unter Benutzung dieser Constanten die Molekulargewichte einiger Salze (meist Jodide) bestimmt wurden, ergaben sich Werthe, die von den theoretischen, einfachen unregelmäfsig abwichen, indem sie theils bis doppelt zu grofs, theils zu klein bis zur Hälfte ausfielen. Es sind das also ähnliche Unregelmäfsigkeiten, wie sie auch Ammoniak als Lösungsmittel giebt, und die ihre Erklärung noch nicht gefunden haben.

Wenn sich unter dem Einflusse eines Potentialgefälles bewegenden Ionen ein Hindernifs entgegengesetzt wird, etwa in der

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 119—138. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2862—2871.

Form einer halbdurchlässigen Wand, so läfst sich erwarten, dafs die Ionen auf dieses Hindernifs einen Druck ausüben, der etwa dem Winddrucke vergleichbar ist. K. Schreber[1]) hat diesen Druck in der That in dem erwarteten Sinne nachweisen können, jedoch weicht der gemessene Werth von dem theoretisch berechneten sehr stark ab, so dafs der Verf. die kinetische Theorie des osmotischen Druckes hier als nicht anwendbar glaubt ansehen zu sollen.

H. M. Goodwin und G. K. Burgers[2]) haben untersucht, ob und wie weit sich der osmotische Druck ätherischer Lösungen dem Boyle-van't Hoff'schen Gesetz anschliefst. Naphtalin, Benzophenon und Diphenylamin verhielten sich in Aetherlösung wie leicht compressibele Gase, während Azobenzol fast den Gesetzen eines idealen Gases folgt.

Ueber das Sieden von Flüssigkeitsgemischen hat J. H. Pettit[3]) sehr sorgfältige Versuche angestellt. Es wurden nicht nur die Siedepunkte verschiedener Mischungen bestimmt, sondern zum Theil auch die Dämpfe analysirt, welche sich aus verschieden zusammengesetzten Mischungen entwickelten.

Die Halogenverbindungen des Cadmiums zeichnen sich bekanntlich durch ganz besonders geringe Ionenspaltung aus, es mufs deshalb überall da, wo Cadmium- und Halogenionen zusammentreffen, eine Bildung ungespaltener Molekeln, also eine Verminderung des osmotischen Druckes, eine Erniedrigung des Siedepunktes der Lösungen eintreten. Diese Vorhersage der Theorie hat denn auch durch Versuche von T. W. Richards und W. L. Harrington[4]) ihre Bestätigung gefunden. So fiel der Siedepunkt von Salzsäure nicht nur durch Zusatz von Cadmiumoxalat und Cadmiumnitrat, sondern die Erniedrigungen stimmten mit den berechneten sogar über Erwarten gut überein. Analoge Versuche, welche C. M. C. Gordon, L. J. Henderson und W. L. Harrington[5]) mit Natriumchlorid und Cadmiumsulfat anstellten, ergaben sogar gröfsere Erniedrigungen als die erwarteten, was wohl auf Complexbildung zurückzuführen ist.

Systematik.

Eine Untersuchung K. Dittrich's[6]) über die Uranylsalze vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus hat recht interessante Thatsachen zu Tage gefördert. Die Uranylsalze verschiedener Säuren ordnen sich ihrer Ionisation nach in die Reihenfolge der Stärke der fraglichen Säuren, so dafs sich also die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 79—95. — [2]) Ibid. 28, 99—114. — [3]) The Journ. of physical Chem. 3, 349—363. — [4]) Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 421—425. — [5]) Ibid. 27, 425—428. — [6]) Ibid. 29, 449—490.

Ionisation der Salze additiv zusammensetzt aus der Ionisationstendenz der componirenden Ionen. Die Hydrolyse ist auch bei den Salzen mit schwacher Säure nicht weitgehend. Die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations $^1/_2 UO_2$ ist 56 (berechnet aus der Leitfähigkeit des Nitrates). Nitrat und Chlorid geben in Uebereinstimmung mit der Leitfähigkeit nach der Gefriermethode grofse *i*-Werthe. Für das Sulfat und die Salze mit schwachen Säuren aber werden die *i*-Werthe so klein erhalten, dafs hier sicher Complexbildung erfolgt, eine Annahme, die durch Ueberführungsbestimmungen weitgehende Bestätigung erfuhr; denn hier wanderte das Uran mit dem Anion. Mit Natriumoxalat entsteht z. B. das complexe Anion $UO_2(C_2O_4)_2''$. Bei der Bildung der Complexe treten zum Theil starke Wärmetönungen auf, die bald positiv, bald negativ sind.

Frühere Untersuchungen hatten ergeben[1]), dafs Alaune in wässeriger Lösung höchstens bei grofsen Concentrationen, und auch hier nur zum kleinen Theil, bestehen, sonst aber in die Componenten resp. deren Ionen zerfallen sind. H. C. Jones und K. Ota[2]) haben nun analoge Untersuchungen an den Lösungen einiger „Doppelchloride“ vorgenommen, aus deren Leitfähigkeit zu erschliefsen ist, dafs hier bei den Salzen $2\,KCl.ZnCl_2$; $KCl.CdCl_2$; $NaCl.AlCl_3$ und $2\,NH_4Cl.HgCl_2$ in concentrirterer Lösung die Complexbildung sehr viel weiter vorgeschritten ist, in verdünnterer Lösung sind aber auch diese Salze fast vollständig zerfallen. Am beständigsten ist das complexe Kalium-Zinkchlorid, dessen etwas über normale Lösung um 40 Proc. schlechter leitet, als es sich aus der Leitfähigkeit der Componenten berechnet. Ganz ähnliche Resultate ergaben sich für die Salze $NH_4Cl.MgCl_2.6\,H_2O$; $KCl.MgCl_2.6\,H_2O$; $SrCl_2.2\,CdCl_2.7\,H_2O$; $2\,NaCl.ZnCl_2.3\,H_2O$; $BaBr_2.CdBr_2.4\,H_2O$; $KBr.CdBr_2.{}^1/_2\,H_2O$; $2\,NaBr.3\,CdBr_2.6\,H_2O$ und $3\,NH_4Br.ZnBr_2$. Das Natriumcadmiumbromid scheint noch in *n*: 7000-Lösung zu existiren.

Verwandtschaftslehre.

Thermochemie.

T. J. Baker[3]) hat die Verbindungswärme von Kupfer mit Zink aus der Lösungswärme von Legirungen in Chlorwasser und Salpetersäure herzuleiten gesucht. Es zeigte sich, dafs bei der Vereinigung von Zink mit Kupfer bis zu 30 Proc. von letzterem überhaupt keine Verbindungswärme auftritt, bei steigendem

[1]) Dieses Jahrb. 1897, 31. — [2]) Amer. Chem. Journ. 22, 5—14, 110—141. — [3]) Proc. Chem. Soc. 15, 195—196.

Kupfergehalte sollen dann steigende Verbindungswärmen auftreten, die mit 46 Cal. pro Gramm Legirung mit 62 Proc. Kupfer ihr Maximum erreichen. Für diejenigen, welche in den Legirungen immer noch chemische Verbindungen sehen möchten, sei bemerkt, dafs einer Legirung von 62 Proc. Kupfer keine Mischung nach einfachen atomistischen Verhältnissen nahe liegt. Die Wärmetönung wird bei weiter steigendem Kupfergehalte wieder kleiner und erreicht die Null bei 100 Proc. Kupfer.

F. P. Dunnington und T. Hoggard[1]) haben für eine grosse Anzahl von Salzlösungen die Verdünnungswärmen gemessen. Diese Verdünnungswärmen sind bald positiv, bald negativ, meist behalten sie für ein und dasselbe Salz das Vorzeichen bei, doch kommen auch Vorzeichenwechsel vor, wie eines der folgenden Beispiele zeigt. Wird 1 Mol. Ammoniumacetat, gelöst in 3 Mol. Wasser, mit einem 4. Mol. Wasser versetzt, so ist die auftretende Wärmetönung + 119. Das 5. Mol. Wasser giebt + 103, das 6. giebt + 95, das 8. giebt + 60, das 10. giebt + 52, das 12. giebt + 44 und das 20. + 27. Beim Ammoniumnitrat sind umgekehrt alle Wärmetönungen negativ, nämlich für das 5. Mol. Wasser — 290, für das 6. — 205, für das 7. — 172, für das 9. — 122, für das 11. — 97, für das 13. — 68 und für das 24. — 19. Beim Calciumnitrat aber tritt Zeichenwechsel ein, denn das 10. Mol. giebt + 131, das 11. giebt + 41, das 12. giebt + 21, das 13. giebt + 8, das 14. giebt — 5, das 15. giebt — 22, das 17. giebt — 53, das 36. giebt — 36, das 41. giebt — 30. Bei dem letztgenannten Salze geht also die negative Wärmetönung durch ein Maximum und die Wärmetönungen sind auch bei starker Verdünnung noch recht grofs.

J. H. Pollok[2]) hat die Temperaturänderung gemessen, welche bei vielen bei 9^0 gesättigten Lösungen eintritt, wenn sie auf das doppelte Volumen verdünnt werden. Es wurde beobachtet:

$NaCl$ + 0,50°; $NaNO_3$ — 1,83°; Na_2SO_4 — 0,04°; Na_2CO_3 — 0,17°; KCl — 0,47°; KNO_3 — 0,35°; K_2SO_4 — 0,04°; K_2CO_3 — 0,40°; NH_4Cl — 0,14°; $(NH_4)_2SO_4$ — 0,41°; $CaCl_2$ + 0,60°; $BaCl_2$ — 0,06°; $MgSO_4$ ± 0,0°; $ZnSO_4$ + 0,04°; $CuSO_4$ + 0,03°; $FeSO_4$ + 0,02°; $Pb(NO_3)_2$ + 0,35°.

Die Bildungswärme des Calciumoxyde[s] hat H. Moissan[3]), von den Elementen ausgehend, gemessen, indem er Calcium mit Wasser zur Reaction brachte. Man kennt jetzt die folgenden Bildungswärmen, deren Vergleich interessant ist $(K_2, O) = 98{,}2$ Cal.; $(Na_2, O) = 100{,}9$ Cal.; $(Li_2, O) = 141{,}2$ Cal.; $(Mg, O) = 143{,}4$ Cal.; $(Ca, O) = 145$ Cal. Calcium setzt aus den hier genannten anderen Oxyden das fragliche Metall in Freiheit, nur Magnesium nicht

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 22, 207—211. — [2]) Proc. Chem. Soc. [7] 16, 162—220. — [3]) Compt. rend. 128, 384—387.

von dem es vielmehr seinerseits reducirt wird. Moissan glaubt deshalb, dafs die Bildungswärme des Magnesiumoxyds zu klein bestimmt sei.

Chemische Mechanik.

Nach Versuchen von Berthelot und Le Chatelier[1]) nimmt die Explosionsgeschwindigkeit des Acetylens mit dem Drucke beträchtlich zu. Bei 5 Atm. schreitet die Explosionswelle in der Secunde 1000 m fort, bei 36 Atm. 1600 m.

Es hatte sich ergeben[2]), dafs die Ionisation starker Elektrolyte in bis 60 proc. Alkohol ebenso grofs ist, wie in Wasser. Und doch ist die Inversionsgeschwindigkeit in solchem Alkohol eine viel kleinere, so dafs es sich hier augenscheinlich um eine Wirkung des geänderten Mediums handelt. Diese Verhältnisse sind von E. Cohen[3]) eingehend untersucht und erörtert worden.

Gernez hatte gefunden, dafs Schwefel, welcher verschieden lange und verschieden hoch über seinen Schmelzpunkt erhitzt war, beim Abkühlen auch noch nach längerer Zeit verschiedene Krystallisationsgeschwindigkeit und verschiedenen Schmelzpunkt zeigt, was durch einen verschiedenen Gehalt des Schwefels an in Schwefelkohlenstoff unlöslichem Schwefel erklärt wurde[4]). F. W. Küster[5]) hat nun versucht, die Richtigkeit dieser Erklärung experimentell durch Isolirung des „unlöslichen" Schwefels zu beweisen. Es hat sich jedoch ergeben, dafs die gedachte Erklärung nicht stichhaltig ist, indem sich zwar der unlösliche Schwefel bei hoher Temperatur reichlich bildet, beim Sinken der Temperatur aber so rasch wieder verschwindet, dafs er die von Gernez studirten Erscheinungen nicht veranlassen kann, so dafs hier ein Widerspruch bestehen blieb. Diesen hat nun inzwischen eine von R. Brauns[6]) veröffentlichte Untersuchung vielleicht beseitigt, denn nach Brauns entstehen beim Krystallisiren des Schwefels auch noch eine ganze Reihe anderer Formen, welche die beobachteten Verschiedenheiten gerade so gut veranlassen können, als der „unlösliche" Schwefel.

Nach Versuchen von A. v. Sigmond[7]) verläuft die Hydrolyse der Maltose bei gleicher Säureconcentration gerade wie die Rohrzuckerinversion nach der Formel

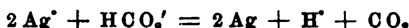
$$C = \frac{1}{t} \log nat \frac{b}{b - x}.$$

Die Arrhenius'sche Formel gestattete aus den Constanten

[1]) Compt. rend. 129, 427—434. — [2]) Dieses Jahrb. 1898, S. 11 f. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 145—153. — [4]) Dieses Jahrb. 1897, S. 50. — [5]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 18, 365—370. — [6]) Neues Jahrb. f. Miner., Beilage-Band XIII, 39—89. — [7]) Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 385—400.

für 63,7 und 69,7° die für 74° mit guter Anlehnung an das Experiment auszurechnen. Wenn man die mit Normalsalzsäure erhaltene Constante gleich 100 setzt, so ist die für Normalschwefelsäure 40,5, für Normaloxalsäure 14,07. Die analogen Zahlen für die Rohrzuckerinversion sind 100, 53,7 und 18,17. (Dafs 40,5 : 14,07 nahe gleich 53,7 : 18,17 ist, ist doch wohl ohne Bedeutung!) Die Rohrzuckerinversion verläuft übrigens weit schneller als die Maltosespaltung.

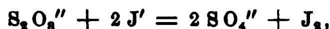
Der Umsetzungsgleichung nach,



$$2\,Ag^{\cdot} + HCO_2' = 2\,Ag + H^{\cdot} + CO_2$$

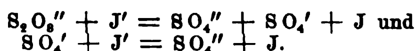
mufs die Reduction von Silbersalzen durch Formiat eine Reaction dritter Ordnung sein. Messungen von A. A. Noyes und G. J. Cottle[1]) haben diese Forderung der Theorie bestätigt.

Das Persulfation und Jodionen reagiren nach der Gleichung



$$S_2O_8'' + 2\,J' = 2\,SO_4'' + J_2,$$

die Reaction sollte also eine solche dritter Ordnung sein, nach Messungen von Th. S. Price[2]) ist sie jedoch zweiter Ordnung, was der Verf. nicht zu deuten vermag. Vielleicht zerfällt die Reaction in zwei Einzelvorgänge, von welchen nur der erste mefsbarer Zeit bedarf:



$$S_2O_8'' + J' = SO_4'' + SO_4' + J \text{ und}$$
$$SO_4' + J' = SO_4'' + J.$$

Besonders interessant ist nun bei dieser Reaction noch, dafs sie durch Katalysatoren sehr stark beeinflufst wird. Das Wasserstoffion ist unwirksam, Ferri- und Ferroionen wirken ihrer Concentration proportional energisch, dem entsprechend Ferrifluorid nicht, da es nicht ionisirt ist. Auch Kupfersulfat beschleunigt der Concentration proportional, durch Wasserstoffionen wird es behindert, was bei den Eisensalzen gerade umgekehrt ist. Bichromat, Chromsäure, Natriumnitrit, die Sulfate von Mangan, Kobalt, Nickel, Zink, Magnesium, Kalium, Natrium und Ammonium, sowie Molybdänsäure und Vanadinsäure sind unwirksam. Gemische von Kupfer- und Eisensalzen wirken energischer als die unvermischten Substanzen, was schon Moritz Traube gelegentlich der Reaction zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodkalium beobachtet hatte. Dafs schon sehr kleine Mengen von Substanzen die hier behandelte Reaction sehr beträchtlich beeinflussen, geht recht schlagend daraus hervor, dafs Schwefelsäure verschiedener Herkunft sehr verschieden wirkte, obwohl Verunreinigungen in der Säure nicht nachgewiesen werden konnten. Das Wesen dieser katalytischen Einflüsse ist eben noch in ein undurchdringliches Dunkel gehüllt, man kann einstweilen nur die Thatsachen registriren. Neue That-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 579—584. — [2]) Ibid. 27, 474—512.

sachen zu dem Capitel bringt auch noch eine Untersuchung N. Schilow's[1]) über katalytische Erscheinungen bei der Oxydation von Jodwasserstoff durch Bromsäure bei. Wenn man in essigsaurer Lösung Kaliumbromat auf Jodkalium wirken läfst, so wirken Arsenmolybdänsäure, Kaliumchromat, Kaliumbichromat, Ferro- und Ferrisulfat sowie Pyrogallussäure stark beschleunigend, während umgekehrt Natriumphosphit, primäres Natriumsulfit, Nitrobenzol, Hydrochinon und Resorcin stark verzögern. Kupferbromür ist unwirksam. Die Versuche sind nur vorläufige.

Auch die Verseifung des tristearinsauren Glycerins sollte nach der Umsetzungsgleichung tetramolekular verlaufen, sie ist aber monomolekular, was zu dem Schlusse führt, dafs die Verseifung schrittweise erfolgt, und dass nur der erste Schritt für die Geschwindigkeit bestimmend ist. J. Lewkowitsch[2]) konnte nun nachweisen, dafs aus dem Tristearin in der That zunächst erst das Distearin, aus diesem weiter das Monostearin gebildet wird.

Meyer Wildermann[3]) hat über Reactionsgeschwindigkeiten, Gleichgewichte u. s. w. Anschauungen entwickelt, die von den landläufigen zum Theil nicht unwesentlich abweichen.

Wenn sich Molekeln eines Gases unter constantem Drucke unter Bildung zweier Molekeln dissociiren, so treten beim Ueberschusse eines der Dissociationsproducte einfache Beziehungen auf, worauf R. Wegscheider[4]) aufmerksam machte. Es ist nämlich dann — constante Temperatur natürlich vorausgesetzt — bei unendlich grofsem Ueberschusse der Dissociationsproducte der Dissociationsgrad gleich dem Quadrat des Dissociationsgrades ohne diesen Ueberschufs. Der Dissociationsgrad nähert sich also, wenn die Menge des einen Dissociationsproductes immer mehr wächst, einer Grenze. Auch bei verwickelteren Dissociationsvorgängen kann der Einflufs eines der Dissociationsproducte analog dargestellt werden. Dasselbe gilt für den Grenzwerth von Umsetzungen in Lösung bei unendlicher Verdünnung. Die Wurtz'schen Versuche über den Zerfall von Phosphorpentachlorid in Phosphortrichloridatmosphäre sind mit den theoretischen Darlegungen des Verf. in guter Uebereinstimmung.

Es ist gelegentlich gesagt worden, dafs man Mischungen von Gasen nicht als Lösungen betrachten dürfe, weil sich keine specifischen Eigenschaften des Lösungsmittels bemerkbar machten. Mit dieser Auffassung in Uebereinstimmung ist, dafs sich Jod im leeren Raume zwar weniger löst, als in gaserfüllten Räumen, dafs aber verschiedene Gase im Raume merkliche Unterschiede nicht

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 513—518. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 17, 1107—1109. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 341—382. — [4]) Monatsh. f. Chem. 20, 307—319.

hervorbringen, wie J. Dewar[1]) beobachtet hat. Andere Thatsachen deuteten aber wieder darauf hin, dafs doch auch Gase ein Lösungsvermögen haben; denn wie wäre es sonst zu erklären, dafs bei höherem Drucke Alkoholdampf Bromkalium und Jodkalium, Kohlendioxyd aber Schwefel löst? Die Frage bedurfte jedenfalls noch der weiteren experimentellen Bearbeitung, die denn inzwischen auch schon erfolgt ist. B. Villard[2]) hat nicht nur von Neuem constatirt, dafs sich viele feste und flüssige Stoffe in stark geprefsten Gasen sehr reichlich lösen, sondern er hat auch sehr beträchtliche Unterschiede im Lösungsvermögen verschiedener Gase aufgefunden. Wasserstoff löst Brom viel weniger als Sauerstoff, und Stickoxyd wirkt auf Brom schon bei 20 Atm. so, wie Sauerstoff erst bei dem doppelten Drucke.

Die gegenseitigen Löslichkeitscoëfficienten von zwei Flüssigkeiten, die sich gegenseitig beschränkt lösen, lassen sich nach A. Aignan und E. Dugas[3]) ganz allgemein dadurch ermitteln, dafs man wechselnde Mengen der Flüssigkeiten in graduirten Röhren schüttelt und die Volumina vor und nach dem Schütteln abliest. Es ist hierbei zu beachten, dafs durch Contraction und sonstige Nebenerscheinungen Complicationen eintreten können, bezüglich deren auf das Original verwiesen werden mufs.

R. A. Lehfeldt[4]) hat sich mit dem Verdampfen von Lösungen flüchtiger Substanzen beschäftigt. Er gelangt zu dem Satze: „Wenn eine flüchtige Substanz in einer Flüssigkeit aufgelöst wird, so ändert sich der Dampfdruck der Flüssigkeit im Verhältnifs des Molenbruches des Lösungsmittels in der Flüssigkeit zu dem betreffenden Molenbruch im Dampf.“ Versuche mit Lösungen von Tetrachlorkohlenstoff in Benzol und in Toluol, sowie von Benzol und Toluol in Tetrachlorkohlenstoff gaben Resultate, wie sie dieser Satz verlangt. Hingegen traten bei concentrirten Lösungen von Alkohol in Benzol und Toluol (und umgekehrt) Abweichungen auf.

J. K. Haywood[5]) hat ebenfalls einige binäre Mischungen wechselnder Zusammensetzung bezüglich ihres Verhaltens beim Destilliren untersucht, wobei er einige constant siedende Mischungen (Benzol-Methylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff-Methylalkohol) auffand.

Die Frage, ob und wie weit „Hydrate“ beim Schmelzen oder Lösen bestehen bleiben, ist zwar schon öfter, aber doch noch lange nicht genügend bearbeitet. Als zweckmäfsiges Object für derartige Studien erscheint das Natriumthiosulfat, das leicht in seinem Krystallwasser vollständig klar schmilzt und die seltene Eigenschaft

---

[1]) Proc. Chem. Soc. 1898/99, p. 241—245. — [2]) Chem. News 78, 297—298. — [3]) Compt. rend. 129, 643—645. — [4]) Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 498—500. — [5]) Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 994—1001.

zeigt, dafs diese Schmelze nicht nur durch Wasser verdünnt werden kann, sondern dafs sie sich auch durch Verdunsten von Wasser noch beträchtlich concentriren läfst, ohne dafs Abscheidungen erfolgen. Man kann deshalb die Eigenschaften solcher Schmelzen verschiedenster Zusammensetzung verfolgen durch den Punkt hindurch, welcher der Zusammensetzung des Hydrates entspricht. F. W. Küster und A. Thiel[1]) haben solche Messungen bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit ausgeführt. Die Leitfähigkeitscurve geht ohne Richtungsänderung durch den Hydratpunkt hindurch, das Hydrat ist also durch das Schmelzen ganz oder doch grofsen Theils zerfallen; es ist eine echte „Krystallstructurverbindung“.

Essigsäure und Wasser mischen sich bekanntlich nur oberhalb 16,675° in jedem Verhältnifs, bei tieferen Temperaturen können neben Lösungen gewisser Zusammensetzung krystallisirte Essigsäure resp. Eis als Bodenkörper bestehen. L. C. de Coppet[2]) hat diese Verhältnisse näher untersucht und die vollständige Gefriercurve angegeben. Die beiden Curventheile lassen sich nicht nur bis zum kryohydratischen Punkte, —26,75° mit 60 Proc. Essigsäure, sondern durch Uebersättigung in Bezug auf den einen Bestandtheil auch bis zu Gehalten von 50 resp. 70 Proc. Essigsäure verfolgen. Das Kryohydrat ist auch hier, wie in der Regel, eine Mischung der beiden reinen Bodenkörper.

M. Zentnerszwer[3]) hat die Schmelzpunkte von Gemengen optischer Antipoden untersucht und die Verhältnisse angetroffen, welche die Theorie vorhersehen liefs. Auch die „partiell racemischen Substanzen“ zeigten nichts Abnormes in ihrem Verhalten.

Die Erscheinung, dafs ausfallende Niederschläge Lösungsgenossen mit niederreifsen, welche für sich allein gelöst bleiben würden, ist sehr lange bekannt und gelangt täglich zur Beobachtung, ohne dafs bisher Versuche gemacht wären, das Wesen der Erscheinung auf Grund eingehender Untersuchungen zu ergründen. Es war z. B. bekannt, dafs, entgegen älteren und auch neueren Annahmen, bei der Fällung gemeinsamer Lösungen von Chloriden und Bromiden mit Silbernitrat schon die ersten Theile des Niederschlages Chlor enthielten, noch ehe alles Brom aus der Lösung verschwunden war. Es war aber nicht bekannt, ob es sich hier um ein zufälliges, vorübergehendes Mitniedergerissenwerden des Chlorsilbers handele, oder ob die gemischten Niederschläge im dauernden Gleichgewichte mit der rückständigen Lösung seien, oder ob schliefslich gar, wie es von ganz analogen Vorgängen behauptet

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 21, 401—404. — [2]) Ann. Chim. Phys. [7] 16, 275—288. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 715—725.

worden war, Verbindungen bestimmter Zusammensetzung zur Abscheidung gelangten. F. W. Küster[1]) hat deshalb die fractionirte Fällung gemischter Chlorid- und Bromidlösungen durch Silbernitrat eingehend studirt. Es hat sich ergeben, dafs bei solchen Fällungen sowohl die Niederschläge wie auch die Lösungen stets gleichzeitig Chlor und Brom enthalten, und zwar handelt es sich hier um wohl definirte Gleichgewichte, welche sich auf verschiedenen Wegen erreichen lassen. Die Verhältnisse Chlor zu Brom im Niederschlage und in der Lösung sind durch eine einfache Beziehung gesetzmäfsig mit einander verknüpft. Die Niederschläge repräsentiren sich als isomorphe Mischungen von Chlorsilber und Bromsilber, welche eine lückenlose Mischungsreihe zu bilden vermögen.

Wenn man Kupfervitriol, Baryumchlorid und analoge Krystallwasser enthaltende Salze entwässert, so stellen sich bekanntlich mit erst constantem, dann sprungweise zu einer niederen Constanz fallendem Dampfdrucke andere Substanzen her, die Wasser entweder nicht oder in einfachem, molekularem Verhältnisse enthalten. Heulandit (Form des Stilbit, ein Zeolith $H_4CaAl_2Si_6O_{18} + 3H_2O$) jedoch und analoge Körper verlieren das Wasser mit allmählich sinkendem Dampfdrucke, ohne dafs ausgezeichnete Producte mit Wassergehalt nach molekularem Verhältnisse auftreten. Analog zeigt das Krystallwasser der ersten Gruppe constante Siedepunkte, das der letzten nicht. F. Rinne[2]) will deshalb die erste Gruppe von Stoffen als „Molekülverbindungen" aufgefafst wissen, die zweite als „feste Lösungen". Hiergegen ist zu erinnern, dafs man die zweite Gruppe auch als sich gegenseitig lösende „Molekularverbindungen" mit verschiedenem Wassergehalt betrachten kann, wodurch die Erscheinungen ja ebenfalls erklärt werden.

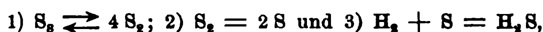
K. Stoeckl und L. Vanino[3]) führten eine Reihe von Thatsachen an, aus denen sie schliefsen, dafs die sogenannten colloidalen Metalle nichts als sehr fein vertheilte, suspendirte Metalle sind. Ihre Gründe für diese Auffassung speciell beim Golde sind kurz folgende: Durch Kochen und Gefrieren scheidet sich das Gold ab. Seine Lösungen polarisiren das Licht elliptisch. Die Farben derselben sind in Uebereinstimmung mit der Annahme, dafs ein Theil des Lichtes (Roth und noch mehr Gelb) an den Theilchen reflectirt werden. Das „colloidal gelöste" Gold wandert zur Anode.

Vor zwei Jahren wurde über sehr befremdliche Resultate berichtet[4]), welche H. Hélier beim Studium der Vereinigung von Knallgas bei Temperaturen von 180 bis 825° erhalten haben wollte. Es sollte die Reaction bis zu einem von der Temperatur

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 81—96. — [2]) Neues Jahrb. f. Mineral. 1899, I, 1—33. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 98—112. — [4]) Dieses Jahrb. 1897, 46—47.

abhängigen Grenzwerthe verlaufen und doch keine umkehrbare sein. Aehnliche Resultate sollten auch bei Mischungen von Kohlenoxyd und Sauerstoff erhalten sein. Schon bei der damaligen Berichterstattung war die Hoffnung ausgesprochen worden, dafs weitere Versuche in dieser Richtung angestellt würden, denn trotz der sehr bestimmten Angaben des Forschers erschien die Angelegenheit sehr dunkel, weil vom theoretischen Standpunkte ganz unverständlich. M. Bodenstein[1]) hat sich das Verdienst erworben, durch eine ganze Reihe sehr gründlicher diesbezüglicher Arbeiten über „Gasreactionen in der chemischen Kinetik“ die Angaben Hélier's gründlich zu widerlegen und so diesen Stein des Anstofses in der Theorie der begrenzten Reactionen aus dem Wege zu räumen. Die erste Publication behandelt „Reactionsgeschwindigkeit und falsche Gleichgewichte“, worin auf das Befremdliche der Angaben Hélier's, Gautier's und Anderer hingewiesen wird. In der zweiten Arbeit, „Einflufs der Temperatur auf Bildung und Zersetzung von Jodwasserstoff“, wurden die Temperaturcoëfficienten des Gleichgewichtes und der Bildungsgeschwindigkeit bestimmt und daraus der der Zersetzungsgeschwindigkeit berechnet, wobei das Resultat der Rechnung mit dem Versuche gut übereinstimmte. Beim Studium der in der dritten Mittheilung behandelten „Bildung von Schwefelwasserstoff aus den Elementen“ zeigte sich nun, dafs hier unterhalb 350° keinesfalls ein Fall von „falschem Gleichgewicht“ vorliegt, wie von Pélabon[2]) angegeben worden ist, vielmehr schreitet die Reaction fort, bis eine oder beide Componenten verbraucht sind. Begrenzung durch Zerfall von Schwefelwasserstoff findet in nachweisbarer Menge überhaupt nicht statt. Bei Ueberschufs von Schwefel ist die Reactionsgeschwindigkeit der Concentration des Wasserstoffs proportional. Weitere Thatsachen lassen sich so deuten, dafs nach einander die folgenden Reactionen verlaufen:



$$1)\ S_8 \rightleftarrows 4\,S_2;\ 2)\ S_2 = 2\,S \text{ und } 3)\ H_2 + S = H_2S,$$

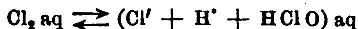
und zwar die erste sehr langsam, die zweite nicht mefsbar schnell, die dritte gut mefsbar.

Auch beim Selenwasserstoff besteht, wie in der vierten Arbeit über „Bildung und Zersetzung von Selenwasserstoff“ gezeigt wird, das von Pélabon behauptete „falsche Gleichgewicht“ nicht, vielmehr handelt es sich hier um ein ganz richtiges Gleichgewicht, das von beiden Seiten her erreicht werden kann. Die sechste Arbeit behandelt die „Methoden zur Erzielung constanter Temperaturen von 100 bis 700°“, die siebente bringt „Zusammenfassung und Schlufs“. Es sind fast alle bislang angegebenen Fälle von

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 29, 147—158, 295—314, 315—333, 429—448; 30, 113—139. — [2]) Dieses Jahrb. 1897, 69.

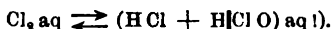
„falschem Gleichgewicht“ nachgeprüft worden und kein einziger hat diese Nachprüfung bestanden.

A. A. Jakowkin[1]) hat eine sehr sorgfältige Untersuchung über die Hydrolyse des Chlors ausgeführt. Schon Roscoe hatte beobachtet, dafs der Henry'sche Satz für wässerige Chlorlösungen nicht gilt. Jakowkin hat nun den Nachweis zu führen vermocht, dafs der Grund hierfür eine theilweise Umsetzung nach dem Schema



$$Cl_2\,aq \rightleftarrows (Cl' + H^{\cdot} + HClO)\,aq$$

ist (nicht aber nach dem Schema



$$Cl_2\,aq \rightleftarrows (HCl + H|ClO)\,aq\,!).$$

Chlorionen und Wasserstoffionen drängen dementsprechend die Hydrolyse stark zurück, bei gröfserer Concentration der Chlorionen macht sich schon die Bildung des complexen Anions Cl'_3 ziemlich stark bemerkbar. Wenig ionisirte Chloride ($HgCl_2$) und schwache Säuren wirkten in der nach der Theorie zu erwartenden Weise. Ebenso hindert unterchlorige Säure gerade so wie Chlor- resp. Wasserstoffionen. Mit der Temperatur nimmt übrigens die Hydrolyse zu.

Bisher wurde allgemein angenommen, dafs H. Sainte-Claire Deville der Entdecker der Dissociationsgesetze sei. P. Duhem[2]) hat nun aber gefunden, dafs G. Aimé schon 1837, also schon 30 Jahre vor Deville, die Abhängigkeit des chemischen Gleichgewichtes vom Druck klar erkannt hat. Er fand nämlich damals schon, dafs Carbonate von Säuren bis zu einem bestimmten Drucke des Kohlendioxydes zersetzt werden, welches zwar von der Natur des Carbonates und der Säure, nicht aber von den Mengenverhältnissen abhängt.

Ammoniak gilt in der Regel als ziemlich schwache Base, weil in reiner wässeriger Lösung nur relativ wenig Hydroxylionen vorhanden sind. Die Base kann aber trotz der wenigen Hydroxylionen doch stark, d. h. weitgehend ionisirt sein, wenn nämlich von der eigentlichen Base $NH_4 . OH$ in der Lösung des Ammoniaks nur wenig enthalten ist. Letztere Auffassung hat der Referent gelegentlich schon einmal vor Jahren vertreten, und sie ist jetzt durch eine Arbeit von A. Hantzsch und F. Sebald[3]) als die richtige nachgewiesen worden. Aus der Vertheilung von Ammoniak und Aminen zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln und dem Einflusse der Temperatur auf diese kommen die Verfasser zu dem Schlufs, dafs Ammoniak in Wasser fast vollständig als unveränderte Molekel, nicht als Hydroxylverbindung enthalten ist. Die Amine haben im Wasser bei niederer Temperatur mehr oder

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 613—657. — [2]) The Journ. of phys. Chem. 3, 364—378. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 258—299.

weniger Hydrate, nicht Hydroxylverbindungen gebildet, z. B. $N(CH_3)_3 . H_2O$ (nicht $N(CH_3)_3H . OH$). — Weiter haben die Autoren von mehreren, wenig ionisirten Salzen und Säuren die Temperaturcoëfficienten der Vertheilung ermittelt.

Elektrochemie.

Nach dem Faraday'schen Gesetze ist bei Leitern zweiter Ordnung das Verhältnifs *m* : *e* ein für jede Ionenart gegebenes, und zwar am kleinsten für das Wasserstoffion. Nach älteren Versuchen von J. J. Thomson, Lenard und Kaufmann aber ist bei durch Kathodenstrahlen hervorgerufener Strömung negativer Elektricität das Verhältnifs *m* : *e* noch sehr viel kleiner, als beim Wasserstoff, was dadurch zu Stande kommen kann, dafs entweder die Masse *m* des Trägers sehr viel kleiner ist, als die der Wasserstoffmasse, oder aber dadurch, dafs die Ladung eine sehr viel gröfsere ist, als die gewöhnliche Ionenladung. Neue Versuche haben nun J. J. Thomson[1]) zu dem Schlufs geführt, dafs bei der Ueberführung negativer Elektrisirung bei niederen Drucken Träger vorhanden sind, deren Masse sehr viel, etwa 700 mal, kleiner ist, als die eines Wasserstoffions, — der kleinsten Masse, die bisher erforscht war. Sollte dieser Satz bestehen bleiben, so müfste man ihm in der That umwälzende Bedeutung zuschreiben.

Die ionisirende Kraft des Lösungsmittels hat man auf verschiedene Ursachen zurückzuführen versucht. Nernst hat die Ansicht ausgesprochen, dafs Flüssigkeiten von hoher Dielektricitätsconstante besonders stark ionisirend wirken, während Andere annehmen, Association des Lösungsmittels sei die wesentliche Vorbedingung für das Entstehen einer leitenden Lösung. Letzterer Annahme gegenüber macht H. Euler[2]) darauf aufmerksam, dafs Nitrobenzol, Benzonitril und Furfurol nicht associiren, und doch sind die Lösungen von Jodkalium, Jodnatrium, Bromnatrium und Chlorkalium in diesen sehr gute Leiter, während umgekehrt dieselben Körper gelöst in den associirenden Flüssigkeiten Buttersäure, Isobuttersäure und Valeriansäure sehr schlecht leiten.

In manchen Lösungen steigt merkwürdiger Weise die molekulare Leitfähigkeit nicht mit der Verdünnung, ja manchmal nimmt sie sogar ab. Das kann daher kommen, dafs die Dielektricitätsconstante der Lösungen mit dem Salzgehalte wächst, das kann auch erklären, warum das Verdünnungsgesetz für gute Leiter nicht gilt. Ganz in Uebereinstimmung hiermit sind die Ausführungen, die S. Arrhenius[3]) über den Einflufs macht, den der Zusatz

[1]) Physik. Zeitschr. 1, 20—22. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 619—628. — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 10—11.

eines Salzes zur Lösung einer schwachen Säure auf die Stärke dieser Säure ausübt. So wird Essigsäure viel „saurer“ durch Zusatz von Chlorkalium, Chlornatrium, Kaliumnitrat, Natriumnitrat und Kaliumchlorat. Auch hieraus folgt, dafs starke Elektrolyte dem Verdünnungsgesetze nicht folgen können.

Für viele theoretische Fragen ist bekanntlich die Kenntnifs der Leitfähigkeit von Elektrolyten bis zu sehr grofsen Verdünnungen von Interesse, diese Kenntnifs ist aber schwer zu erwerben, da gerade bei den grofsen Verdünnungen verschiedene Fehlerquellen ganz besonders schwer ins Gewicht fallen. F. Kohlrausch und M. E. Maltby[1]) haben uns nun diese Kenntnifs für die Alkalichloride und Alkalinitrate unter Aufbietung ganz besonderer Sorgfalt und Hülfsmittel übermittelt. Einige der wichtigsten Messungsresultate (λ = molekulare Leitfähigkeit) sollen hier wiedergegeben werden.

v[2])	KCl	$NaCl$	KNO_3
10 000	129,05	108,06	125,49
5 000	128,76	107,80	125,18
2 000	128,09	107,18	124,44
1 000	127,33	106,48	123,64
500	126,29	105,55	122,59
200	124,40	103.79	120,47
100	122,42	101,95	118,20
50	120,00	99,66	115,27
20	115,94	95,86	110,09
10	112,00	92,01	104,77
5	107,96	87,73	98,74
2	102,40	80,93	89,23
1	98,28	74,34	80,47

Wenn man diese Zahlen auf die bekannten Gesetzmäfsigkeiten der Leitfähigkeiten von Elektrolyten hin prüft, so findet man, dafs sich bei den Lösungen mit einer Verdünnung bis zu einigen Tausend Voluminibus eine specifische Beweglichkeit der Ionen verräth, jedoch ist diese Beweglichkeit variabel mit der Verdünnung. Bis zu den Lösungen mit $v = 10$ liegen die Abweichungen innerhalb $\pm$ 1 Proc. Uebrigens liegen keine durchgreifenden Gesetzmäfsigkeiten vor, indem die verschiedenen Ionen bei gleicher Verdünnung verschiedene Aenderungen der Wanderungsgeschwindigkeiten erleiden, jedoch ist im Allgemeinen die Aenderung bei dem schneller wandernden Ion gröfser.

O. Masson[3]) hat unter Benutzung gefärbter Ionen die

[1]) Sitzber. d. Akad. d. Wissensch. Berlin 1899, S. 665—671. — [2]) v bedeutet die Anzahl der Liter, in welchen das Gramm-Molekül gelöst ist. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 501—526.

Wanderungsgeschwindigkeit verschiedener Kationen und Anionen gemessen. Ein Rohr war mit einer gelatinirten, farblosen Salzlösung gefüllt, von der einen Seite wanderte ein gefärbtes Anion, von der anderen Seite ein gefärbtes Kation ein (CrO_4'' und $Cu^{\cdot\cdot}$). Man erhält dann scharfe Grenzen, wenn die gefärbten Ionen langsamer wandern, als die von ihnen verdrängten farblosen. Dafs keine Mischung an der Grenze stattfindet, konnte direct analytisch bewiesen werden.

Die Messungsresultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, worin *n* die Normalität der Lösung, *v* die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions, *u* die des Kations bedeutet:

	n	$\frac{v}{u+v}$
Ammoniumchlorid	1	0,490
Kaliumchlorid	0,5	0,495
„	1	0,490
„	3	0,483
Natriumchlorid	0,5	0,598
„	1	0,595
„	2	0,587
Lithiumchlorid	0,5	0,687
„	1	0,680
Kaliumsulfat	0,5	0,467
„	1	0,467
Natriumsulfat	0,5	0,567
„	1	0,567
Lithiumsulfat	0,5	0,650
„	1	0,663
„	2	0,660
Magnesiumsulfat	0,5	0,684
„	1	0,703
„	2	0,693

Die aus den Versuchen berechneten relativen Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Ionen stimmen übrigens mit den von Kohlrausch angegebenen genügend überein. Die Versuche eignen sich auch recht gut als Vorlesungsversuche.

Wenn Ueberführungszahlen mit und ohne Membranen bestimmt werden, so erhält man unter Umständen Abweichungen, die sich auch noch mit der Natur der Membran ändern. W. Bein[1]) hat diese Verhältnisse näher studirt. Scheidewände aus gebranntem Thon oder Pergamentpapier geben etwa dieselben Zahlen, wie die freie Ueberführung, Fischblase, Rinderdarm und Goldschlägerhaut aber behindern die Ueberführung des Kations, sie wirken also mehr oder weniger wie halbdurchlässige Wände.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **28**, 439—452.

Von C. M. C. Gordon[1]) ausgeführte Messungen an Concentrationsketten mit Silberelektroden in geschmolzenen Gemischen der Nitrate des Silbers, Kaliums und Natriums ergaben, dafs Silbernitrat schon bei 236° sehr weitgehend ionisirt ist, nämlich zu 69 Proc. in 50 proc. Lösung und zu 50 Proc. in 100 proc. Schmelze. Dies sind in der That überraschend hohe Werthe, die mit der guten Leitfähigkeit geschmolzener Salze in Uebereinstimmung sind.

P. Th. Müller[2]) hat eine Formel angegeben, welche das Verdünnungsgesetz der Elektrolyte beherrscht, insofern sie gestattet, aus der Leitfähigkeit eines Elektrolyten bei der Verdünnung μ die Leitfähigkeit μ_∞ zu berechnen. Es ist die Differenz dieser beiden Leitfähigkeiten $\delta = A . v^{-0,41504}$, wenn A eine von der Temperatur abhängige Constante ist. Aus Messungen von Kohlrausch und Bredig ergiebt sich $A = 52,72$ bei 18° und $A = 62,152$ bei 25°. Mit diesen Formeln, $\mu_{18} = \mu_\infty - 52,72\, v^{-0,41504}$ und $\mu_{25} = \mu_\infty - 62,152\, v^{-0,41504}$, kann man also μ_∞ berechnen, jedoch mufs μ für gröfsere Verdünnungen als 30 gemessen sein.

Einen weiteren Beitrag zur Ergründung des Dissociationsgleichgewichtes starker Elektrolyte hat H. Euler[3]) gebracht. Jahn hat darauf hingewiesen, dafs vielleicht die Ionenbeweglichkeit bei gröfserer Ionenconcentration durch die elektrostatischen Ladungen beinflufst würden, so dafs Abweichungen vom Verdünnungsgesetze auftreten. Der Verf. meint jedoch, dafs dieser Einflufs wenigstens bei mäfsigen Verdünnungen nicht in Betracht kommen könne, da die auf die Ionen wirkenden Druckkräfte erhebliche seien. Nun kann auch die Natur des Lösungsmittels (Association) durch die Wirkung der Ionen verändert werden, jedoch ist auch diese Annahme unwahrscheinlich auf Grund von Schlüssen, welche der Verf. aus Leitfähigkeitsversuchen an Chlorkalium- und Silbernitratlösungen bei wechselnden Temperaturen zieht. Er neigt deshalb zu der Annahme, dafs der Grund für das Versagen des Verdünnungsgesetzes in der Aenderung der Dielektricitätsconstante des Lösungsmittels durch das Auflösen der Salze zu suchen ist.

Die schwierige und noch sehr wenig geklärte Frage der Ionenspaltung mehrwerthiger Salze ist von P. Calame[4]) bearbeitet worden. Lösungen der Formiate von Strontium, Baryum, Calcium, Magnesium, Zink und Kupfer, der Acetate von Baryum, Strontium, Calcium, Nickel, Kobalt, Zink, Cadmium, Kupfer und Platin, der Propionate des Baryums und Kupfers u. s. w. wurden in Bezug auf Leitfähigkeit und Gefrierpunkt untersucht. Wenn man die Salze jeder Säure mit den Metallen nach dem Dissociationsgrade anordnet, so erhält man die Metalle immer in derselben

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 302—312. — [2]) Compt. rend. 128, 505—507. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 603—612. — [4]) Ibid. 27, 401—420.

Reihenfolge: Sr, Ba, Ca, Ni, Co, Zn, Cd, Cu, Pt, jedoch ist die Reihenfolge mit der Verdünnung etwas veränderlich. — Es bedarf augenscheinlich noch vieler Arbeit, ehe wir genügend unterrichtet sind über die Art und Mengenverhältnisse der Molekülgruppen, welche in den Lösungen auch der gewöhnlichsten Salze vorkommen.

Nach Messungen von E. H. Archibald[1]) ist bei concentrirten Lösungen von Kaliumsulfat und Natriumsulfat die Ionenspaltung bei 0° gröfser als bei 18°, und dasselbe ist bei verdünnter Natriumsulfatlösung der Fall, während es bei verdünnter Kaliumsulfatlösung gerade umgekehrt ist.

Die Bestimmungen der Ionisation aus der Gefrierpunktserniedrigung und aus der Leitfähigkeit bei 0° stimmten gut überein. Auch die Gefrierpunktserniedrigungen gemischter Lösungen wichen kaum von den berechneten (nach Mac Gregor) ab.

Trotz vieler diesbezüglicher Arbeiten wissen wir doch immer noch über den Zustand der in Wasser gelösten Salze nur recht ungenügend Bescheid, sobald es sich nicht nur um so „normale“ binäre Elektrolyte handelt, wie z. B. Chlorkalium. Deshalb mufs jeder Versuch, hier weiter vorzudringen, als ein Verdienst begrüfst werden. H. Ley[2]) hat sich ein solches erworben durch das Studium der Hydrolyse in Salzlösungen, die durch Inversion, Acetatverseifung und Aenderung der Leitfähigkeit mit der Verdünnung zu messen versucht wurde. Es ist hierbei nicht immer leicht, aus den Beobachtungen die richtigen Schlüsse zu ziehen, indem die den durch Hydrolyse entstehenden Wasserstoff- und Hydroxylionen eigenthümlichen Wirkungen auch öfters bei Neutralsalzen angetroffen werden. Andererseits bleiben mit Sicherheit zu erwartende Wirkungen aus. So invertiren Kupfersalze viel langsamer, als es nach dem Grade der sauren Reaction zu erwarten wäre, vermuthlich deshalb, weil der Beschleunigung durch die Wasserstoffionen eine Verzögerung durch die Kupferionen entgegenarbeitet. Um wirklich sichere Schlüsse zu erhalten, sollte man deshalb nur ein Salz oder doch nur wenige vornehmen und es gründlich mit allen zu Gebote stehenden Mitteln untersuchen.

Während wir über die Erscheinungen der Hydrolyse, die spaltende Einwirkung des Lösungsmittels auf in Wasser gelöste Salze, auf Grund zahlreicher Untersuchungen recht gut unterrichtet sind, so sind die Beobachtungen analoger Erscheinungen in anderen Lösungsmitteln noch recht spärlich und kaum jemals systematisch studirt. Diese Lücke auszufüllen, sind H. Goldschmidt und R. M. Salcher[3]) bemüht gewesen. Löst man z. B. salzsaures

[1]) Transactions of the Nova Scotian Int. of Science, 10, 33—48; nach Chem. Centralbl. 1898, II, 7. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 193—257. — [3]) Ibid. 29, 89—118.

Pyridin in Anilin, so tritt eine der Hydrolyse ganz analoge Reaction ein, indem sich bis zu einem gewissen Gleichgewichte salzsaures Anilin und freies Pyridin bilden. Ersteres kann nun aber durch seine Beschleunigung der Amidoazobildung (nach Goldschmidt[1]) ermittelt werden, so dafs der Stand des Gleichgewichtes bestimmbar ist. Die Autoren bezeichnen den der Hydrolyse analogen Vorgang als „Aminolyse" und benutzen sie, um relative Affinitäten von Basen in nicht wässerigen Lösungsmitteln und bei Ausschlufs (?) von elektrolytischer Dissociation zu bestimmen. Als Vorarbeit war noch die Wirkung von salzsaurem, bromwasserstoffsaurem, salpetersaurem und o-nitrobenzoësaurem Anilin auf die Amidoazobildung zu vergleichen, wobei folgende Geschwindigkeitsconstanten ermittelt wurden: Salzsäure 0,080, Bromwasserstoff 0,140, Salpetersäure 0,116 und o-Nitrobenzoësäure 0,0088. Die grofse Verschiedenheit zwischen Salzsäure und Bromwasserstoffsäure, die in wässeriger Lösung doch so gleich sind, ist sehr merkwürdig und sehr beachtenswerth. Wenn man nun die aminolytischen Constanten der Salze dieser Säuren untersucht, so findet man, dafs diese Constanten von der Säure ziemlich unabhängig sind, dafs sie aber von Base zu Base sehr variiren, und zwar laufen sie den Affinitätsconstanten der Basen parallel. Die folgende Zusammenstellung, worin k die aminolytische Constante, K die Affinitätsconstante der Base bedeutet, zeigt dies deutlich:

	k	K	$\frac{k}{K} 10^{-8}$
Chinolin	1,66	$0,8 \cdot 10^{-9}$	20
Pyridin	2,32	$2,3 \cdot 10^{-9}$	10
Chinaldin	5,31	$4 \cdot 10^{-9}$	11
α-Picolin	10,7	$4,5 \cdot 10^{-8}$	2,4
s-Collidin	$2,87 \cdot 10^{2}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	12
Dimethylbenzylamin	$1,05 \cdot 10^{4}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	10
Diäthylbenzylamin	$2,17 \cdot 10^{4}$	$3,56 \cdot 10^{-5}$	6,1
Triäthylamin	$4,34 \cdot 10^{5}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	6,8

Manche Metalle werden von gemischten Lösungen zweier Salze stark angegriffen, während jedes der Salze für sich allein ohne Wirkung ist, so z. B. Eisen (bei Luftabschlufs) von Natriumchlorid und Natriumphosphat unter Bildung eines Niederschlages. A. Krefting[2]) hat solche Beispiele studirt und zu ihrer Erklärung ein etwas dunkles Zusammenwirken osmotischer und chemischer Kräfte herangezogen. Die Sache liegt aber thatsächlich sehr einfach. Immer, wenn eine Metallionenlösung auf ein anderes Metall einwirkt, findet eine Verdrängung der Ionen durch das Metall bis

[1]) Siehe dieses Jahrb. 1896, S. 50 f. — [2]) Chem. Ind. **21**, 508—509.

zu einem gewissen Gleichgewichte statt, in obigem Beispiele $2 Na^{\cdot} + Fe \rightleftarrows 2 Na + Fe^{\cdot\cdot}$. Das Natrium, eine minimale Menge, wird von dem Eisen aufgenommen. Je concentrirter die Natriumionen sind, je mehr Kochsalz gelöst ist, desto mehr Ferroionen gehen demnach in Lösung. Ueberschreitet nun die Concentration der Ferroionen mit der Concentration einer anderen Ionengattung ein Löslichkeitsproduct, so fällt der fragliche Niederschlag aus, das Gleichgewicht ist gestört, neues Eisen geht in Lösung. Die unter Umständen einsetzende Wasserstoffentwickelung erklärt sich ganz analog, ebenso löst sich ja Silber in Jodwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Cyankalium unter Wasserstoffentwickelung.

Ueber zum Theil sehr interessante Reactionen in nichtwässeriger Lösung haben A. Naumann[1]) und W. Eidmann[2]) berichtet. Werthvoll ist zunächst eine sehr umfangreiche Aufzählung von Salzen, welche in Aceton und Methylal löslich sind. Kupferchlorid in Aceton gelöst giebt mit Calciumbromid resp. -jodid einen Niederschlag von Kupferbromür resp. -jodür, indem sich Brom resp. Jod abscheidet. Interessant und zu verstehen ist, dafs Quecksilberjodid an Stelle des Calciumjodids diese Reaction nicht giebt. — Manche Fällungsreactionen verlaufen in den organischen Lösungsmitteln gerade umgekehrt als in Wasser. So giebt Silbernitrat in Pyridin gelöst mit Baryumjodid einen Niederschlag von Baryumnitrat, während Silberjodid in Lösung bleibt.

Die Anwendungen physikalisch-chemischer Errungenschaften auf analytische Probleme werden immer zahlreicher. Ein ungelöstes, wenn auch oft bearbeitetes Problem der analytischen Chemie, das zudem noch grofse praktische Bedeutung besitzt, war es, Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen als Baryumsulfat rein auszufällen. Nach Jannasch und Richards fällt aber stets Eisen als Ferrisulfat (in geringerer Menge auch als Ferrosulfat) mit aus, wodurch die Analyse fehlerhaft wird. Eine einfache Ueberlegung sagt nun, dafs nach der modernen Lehre von der Entstehung der Niederschläge dieses Mitfallen nicht eintreten kann, wenn das Eisen Bestandtheil eines Nichtelektrolyten resp. eines anderen, complexen Ions wird. Von F. W. Küster und A. Thiel[3]) in dieser Richtung angestellte Versuche ergaben denn auch in der That, dafs Eisen nicht in den Baryumsulfatniederschlag übergeht, wenn es als Hydroxyd zugegen, oder Bestandtheil des complexen Oxalates resp. Tartrates ist. Im ersteren Falle wird das durch Ammoniak ausgefällte Eisenhydroxyd nach Zusatz des Baryumchlorids durch Salzsäure wieder gelöst.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 999—1004. — [2]) Inaug.-Diss., Giefsen 1899. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 97—103.

Nach Messungen von Th. W. Richards und G. N. Lewis[1]) ist in Ketten vom Typus

Zinkamalgam concentrirt	Zinksulfat	Zinkamalgam verdünnt

die Spannung nur abhängig vom Concentrationsverhältnifs der Amalgame. Ebenso ist es bei den Cadmiumamalgamen. Die Lösungen enthalten demnach Cadmium- resp. Zinkmoleküle, die nur aus einzelnen Atomen bestehen. Da die Spannung weiter der absoluten Temperatur proportional ist, so haben die Amalgame keine Verdünnungswärmen. Das Potential von reinem Cadmium gegen 10proc. Amalgam ist bei $0^0 = 0,06836$ und bei $24,45^0 = 0,07350$ Volt, woraus sich die Lösungswärme des Cadmiums zu 505 cal. berechnet. Zink giebt gegen 1 proc. Amalgam bei 0^0 0,00565 Volt, bei 30^0 0,01165 Volt, woraus die Lösungswärme von — 2255 cal. folgt.

A. Schoeller[2]) hat durch Elektrolyse Amalgame von Metallen der Alkalien und alkalischen Erden hergestellt und dann deren Spannung gegen Lösungen der betreffenden Basen gemessen. Aus den Beobachtungen ist zu folgern, dafs Baryum und Natrium im Quecksilber in Gestalt einzelner Atome gelöst sind, ein Resultat, das ja mit auf anderem Wege und früher erhaltenen in Uebereinstimmung ist. Das Baryumamalgam erweist sich übrigens schon bei einem Baryumgehalte von 0,23 Proc. als gesättigt — wobei allerdings unentschieden bleiben mufste, wofür es gesättigt ist, ob für reines Baryum oder aber für eine krystallisirte Verbindung von Baryum mit Quecksilber.

Im vorigen Jahre[3]) wurde über Versuche Palmaer's berichtet, die Nernst'sche Theorie der Tropfelektroden[4]) experimentell zu bestätigen. Damals wurde die herbeigeführte Ionenconcentrationsänderung durch Potentialmessungen nachgewiesen, jetzt ist es Palmaer[5]) gelungen, den Nachweis auch auf rein analytisch-chemischem Wege zu führen, und zwar durch Ausfällung des Quecksilbers als Sulfid. Die Quecksilberconcentrationen an den beiden Elektroden verhielten sich schliefslich wie etwa 1 : 5. Der Einwand, dafs das Quecksilbersalz mechanisch, etwa durch Adsorption, transportirt werde, ist natürlich auch durch diesen Versuch nicht widerlegt.

Wenn man Quecksilber einerseits mit verdünnter, ganz luftfreier Schwefelsäure, andererseits mit einer Lösung von Merkurosulfat in verdünnter Schwefelsäure in Berührung hat, so müfsten die beiden Metallmassen theoretisch einen Potentialunterschied von

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **28**, 1—12. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **5**, 259—261. — [3]) Dieses Jahrb. 1898, S. 37 f. — [4]) Zeitschr. f. physik. Chem. **25**, 265. — [5]) Ibid. **28**, 257—279.

0,70 Volt geben, thatsächlich aber zeigen sie nach Messungen von W. Nernst und E. Bose[1]) nur 0,081 Volt. Es erklärt sich dies aus dem Sauerstoffgehalte der Lösungen, der viel mehr Quecksilber in Lösung bringt, als es dem Gleichgewichte mit dem Wasserstoff entspricht. Entfernt man aber das gelöste Quecksilber durch eine unabhängige Elektrolyse und erneut die Quecksilberoberfläche durch continuirliches Tropfen, so steigt die Spannung, wenn auch nicht bis zum theoretischen Betrage, so doch bis etwa 0,44 Volt. An Silberelektroden wurden analoge Erscheinungen beobachtet.

Ueber Potentialdifferenzen zwischen Metallen und nicht wässerigen Lösungen ihrer Salze wufsten wir bisher sehr wenig. Eine Arbeit von L. Kahlenberg[2]) bringt einen Beitrag zu dem Capitel. Die Resultate der Untersuchung sind oft recht merkwürdig und schwer verständlich. Silber ist $^1/_{10}$ normalen Lösungen seines Nitrates gegenüber immer positiv, und zwar am stärksten in Aceton (1,168 Volt), am wenigsten in Propylamin (0,361 Volt). Lösungen von Magnesiumnitrat in Pyridin und Anilin gegenüber ist Magnesium positiver, als wässerigen Lösungen gegenüber. Ganz ebenso verhält sich Zink gegen Zinkchlorid in Pyridin, Anilin, Wasser u. s. w. Das Oxydationspotential des Eisenchlorids ändert sich stark mit der Natur des Lösungsmittels. — Das Faraday'sche Gesetz behält auch für diese nicht wässerigen Lösungen seine Gültigkeit, es gelang aber nicht, auf irgend einem Wege Aufschlufs über die Ionenconcentrationen in diesen Lösungen zu erhalten, so dafs auch nichts über die Lösungsdrucke der Metalle zu ermitteln war.

Das viel umstrittene Kohlenoxydelement ist von V. Hoeper[3]) aufs Neue studirt worden. Er kam zu dem nämlichen Schlusse wie Andere schon, dafs dem Kohlenoxyd in diesem Element eine stromliefernde Wirkung nicht zukommt.

Einen sehr „lichtreichen“ Vortrag „Ueber die elektrolytische Leitung fester Körper bei sehr hohen Temperaturen“ hielt W. Nernst[4]) anläfslich der sechsten Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Göttingen. Wenn man feuerfeste, reine Oxyde sehr hoch erhitzt, so steigt ihre Leitfähigkeit langsam, ohne jemals sehr beträchtlich zu werden. Wenn man aber Oxydgemische anwendet, so kann die Leitfähigkeit auf den mehrfachen Betrag derjenigen bestleitender Schwefelsäure anwachsen. Merkwürdiger Weise finden aber trotz des starken Stromdurchganges keine nennenswerthen Erscheinungen von Elektrolyse statt, so dafs diese hoch erhitzten Oxyde sich wie

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 233—235. — [2]) The Journ. of physic. Chem. 3, 379—403. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 20, 419—451. — [4]) Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 41—43.

Leiter erster Ordnung verhalten. Der Vortragende nimmt aber doch elektrolytische Leitung an, indem das Ausbleiben der Elektrolyse durch die Annahme eines bei der hohen Temperatur sehr hoch entwickelten Reststromes erklärt wird. Diese weifsglühenden Elektrolyte sind dadurch von gröfster technischer Bedeutung, dafs sie bei diesen hohen Temperaturen das unvergleichlich schöne „Nernstlicht“ ausstrahlen.

Anläfslich des Studiums von Zersetzungsspannungen geschmolzener und fester Elektrolyte hat Ch. C. Garrard[1]) bei ternären Elektrolyten, wie Jodiden, Bromiden und Chloriden des Bleies und Cadmiums, zwei Zersetzungspunkte gefunden, von denen der obere der Entladung der einwerthigen Kationen $MR^{\cdot}$, der untere der Entladung der zweiwerthigen Kationen $M^{\cdot\cdot}$ zugeschrieben wird. Bei den binären Elektrolyten wurde immer nur ein Zersetzungspunkt beobachtet. Auch festes Jodsilber liefs noch bei 465° einen solchen von 0,500 Volt deutlich erkennen. Merkwürdig ist, dafs sich geschmolzenes Kupferchlorür zwischen Kohleelektroden nicht polarisiren liefs, die Stromstärke entsprach vielmehr ganz dem Ohm'schen Gesetze (was durch Kupferabscheidung an den Elektroden seine Erklärung finden würde).

V. Czepinski[2]) hat die Polarisation gemessen, welche bei der Elektrolyse einiger geschmolzener Schwermetallhalogenverbindungen auftritt. Die folgenden Ketten wurden zwischen 400 und 800° untersucht: $Zn \mid ZnCl_2 \mid Cl_2$; $Zn \mid ZnBr_2 \mid Br_2$; $Pb \mid PbCl_2 \mid Cl_2$; $Pb \mid PbBr_2 \mid Br_2$; $Pb \mid PbJ_2 \mid J_2$; $Ag \mid AgCl \mid Cl_2$; $Ag \mid AgBr \mid Br_2$; $Ag \mid AgJ \mid J_2$; $Zn \mid ZnCl_2 \mid PbCl_2 \mid Pb$; $Zn \mid ZnBr_2 \mid PbBr_2 \mid Pb$. Als Hauptergebnifs lieferte die Arbeit eine Bestätigung der Helmholtz'schen Formel.

Wenn man eine Metallelektrode einer Wasserstoffelektrode gegenüberstellt, so mufs man ersterer eine kathodische „Ueberspannung“ ertheilen, damit an ihr Wasserstoffentwickelung in Gang kommt. Diese Ueberspannung ist nach Versuchen von Caspari[3]) veränderlich mit dem Metall und der Beschaffenheit desselben. Sie beträgt für platinirtes Platin 0,005 Volt, für Gold 0,02, für blankes Platin 0,09, für Silber 0,15, für Kupfer 0,23, für Palladium 0,48, für Zinn 0,53, für Blei 0,64, für Zink 0,70 und für Quecksilber 0,78 Volt. Hieraus erklärt sich also, warum sich ein Metall leichter unter Wasserstoffentwickelung löst, wenn es mit einem Metall mit kleinerer „Ueberspannung“ berührt wird. Ohne solche Berührung aber kann Lösung mit Wasserstoffentwickelung nur eintreten, wenn die elektromotorische Kraft gröfser ist, als die Ueberspannung.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 214—216. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 208—282. — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 37—41 (unter A. Coehn).

Bei der Elektrolyse der verdünnten Säuren und der Alkalisulfate beobachtet man Polarisationen, die mit der Stromstärke wachsen, und zwar wird nach einer Untersuchung von H. Jahn[1]) die Polarisation p ausgedrückt durch die Formel $p = \varphi + \gamma \log J$, worin J die Stromstärke bedeutet, φ und γ aber Constanten sind[2]). In Uebereinstimmung mit diesem Befunde sind die Wärmevorgänge in den elektrolytischen Zellen. Für $^1/_8$ norm. Lösungen von Lithiumsulfat, Natriumsulfat und Ammoniumsulfat treten bei 0° und bei Stromstärken von 0,012 bis 0,014 Amp. Polarisationen von 2,61, 2,51 und 3,35 Volt auf. Die Constanten obiger Polarisationsformel ändern sich mit der Temperatur, wie das aus den Polarisationen in Natriumsulfat bei 0° und bei 40° hervorgeht: $p_0 = 3{,}3108 + 0{,}41683 \log J$ Volt und $p_{40} = 2{,}9827 + 0{,}29572 \log J$ Volt.

Sehr interessante Zerstäubungserscheinungen von Metallkathoden haben G. Bredig und F. Haber[3]) beobachtet, als sie zunächst verdünnte Säuren zwischen Bleielektroden mit grofser Stromdichte elektrolysirten. Das Blei wurde von der Kathode in Gestalt eines äufserst fein vertheilten Pulvers fortgeführt, das durch Sauerstoff und Kohlendioxyd sehr leicht in Bleiweifs überging. Noch besser gelingt die Verstäubung in alkalischer Lösung, immer aber wird sie durch Chromsäure oder durch Chromisalze verhindert. Auch Kathoden von Quecksilber, Zinn, Roseschem Metall, Wismuth, Thallium, Arsen und Antimon verstäuben in alkalischer Lösung, nicht aber solche von Cadmium, Zink, Kupfer, Silber, Aluminium, Platin und Palladium. Der Grund der Verstäubung ist wohl vorübergehende Legierung des Kathodenmaterials mit Wasserstoff resp. Kalium.

F. Dolezalek[4]) hat weitere[5]) Beiträge zur Theorie des Accumulators geliefert. Die Formel $E_c = 1{,}895 + 1{,}120 \log c + 0{,}001\, c$ für den Zusammenhang der Spannung mit der Concentration c ist mit der Erfahrung in bester Uebereinstimmung. Hiernach ist für 0° $E_1 = 1{,}896$ und $E_{0,00046} = 1{,}472$ Volt. Da der Accumulator mit reiner Bleisulfatlösung gefüllt 1,25 Volt Spannung hat, so ist in dieser c_1 die Concentration der durch Hydrolyse entstandenen Schwefelsäure, gleich $2{,}0 \cdot 10^{-5}$. Die Gesammtlöslichkeit des Bleisulfates ist etwa 7 mal so grofs, so dafs das Bleisulfat in wässeriger Lösung zu 15 Proc. hydrolysirt wäre. Ist der Accumulator mit Natronlauge, gesättigt mit Bleihydroxyd, gefüllt, so hat er 0,8 Volt, woraus sich die Ionenspaltung des Wassers zu $0{,}33 \cdot 10^{-7}$ berechnet, also in genügender Uebereinstimmung mit auf anderen Wegen erhaltenen Resultaten. Auch die Einzelpoten-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 77—88. — [2]) Vergl. auch dieses Jahrb. 1898, S. 36. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2741—2752. — [4]) Zeitschrift für Elektrochem. 5, 533—539. — [5]) Siehe dieses Jahrb. 1898, S. 45 f.

tiale der Elektroden wurden gemessen und übereinstimmend mit den Forderungen der Theorie gefunden.

Photochemie.

Ueber die räthselhafte Erscheinung der Becquerelstrahlen sind von H. Elster und H. Geitel[1]) neue Mittheilungen gemacht worden. An Uran- und Thorverbindungen wurde beobachtet, dafs sie dauernd Stahlen aussenden, welche photographisch wirken und die Luft leitend machen, auch im Vacuum und 300 m unter der Erdoberfläche. Es ist noch ganz räthselhaft, woher die erforderliche Energie geliefert wird, zumal sich die Angabe des Ehepaares Curie bestätigt hat, dafs sich die wirksame Masse des Uranpecherzes auf chemischem Wege — durch fractionirtes Fällen — concentriren läfst, so dafs die Wirkungen aufserordentlich verstärkt in Erscheinung treten.

A. Debriene[2]) hat bei seinen Versuchen über radioactive Substanzen gleich in grofsem Mafsstabe gearbeitet, indem er von mehreren Hundert Kilogrammen Pechblende ausging. Diese wurde durch zweckmäfsig gewählte Fällungsmittel in ihre Bestandtheile zerlegt, wobei beim Titan ein ungeheuer stark strahlender Körper verblieb, dessen „Radioactivität“ durch fractionirte Fällung etwa 100000 mal so grofs wurde, als die des Radiums und Poloniums. Von diesen Substanzen unterscheidet sich der neue Körper chemisch durchaus, seine Strahlen wirken aber sonst gerade so, wie die jener, auf die photographische Platte, auf elektrisch geladene Körper u. s. w. — Auch F. Giesel[3]) gelang es, aus Producten der Uransalzfabrikation äufserst active Substanzen durch fractionirte Fällung und Krystallisation zu erhalten, jedoch blieb auch deren eigentliches Wesen räthselhaft. Die eine, sehr active Substanz verhält sich z. B. chemisch absolut wie Baryum.

Nach Versuchen von E. Englisch[4]) ist die Wirkung einer gegebenen Lichtmenge auf eine photographische Platte gröfser, wenn das Licht in ununterbrochener Dauer einwirkt, als wenn es intermittirend zur Wirkung gelangt. Auch vorbelichtete Platten zeigen diese Erscheinung.

Die Entwickelung des Bildes erklärt K. Schaum[5]) sachgemäfs so, dafs der Entwickler aus den Silbersalzen Silber abscheidet, das für sich zunächst übersättigt gelöst bleibt, sich aber da abscheidet, wo es die durch Belichtung erzeugten Silberkeime antrifft, so dafs das Bild also durch die Vergröfserung dieser zum Vorschein kommt. Diese auch von Abegg[6]) und Anderen vertretene

[1]) Wiedem. Ann. 66, 735—740. — [2]) Compt. rend. 129, 593—595. — [3]) Physikal. Zeitschr. 1, 16. — [4]) Arch. f. w. Photogr. 1, 117—131. — [5]) Ibid. 1, 139—141. — [6]) Ibid. 1, 15.

Theorie — der Referent trägt sie schon seit wenigstens sechs Jahren im Colleg vor — wurde von J. M. Eder[1]) bekämpft.

Auch G. Mercator[2]) hat sich mit der Theorie des latenten Bildes beschäftigt. Eine Reihe von Thatsachen scheint ihm mit der Silberkeimtheorie unvereinbar, so dafs er die Subhaloidtheorie dieser vorzieht. Die Einwirkung des Lichtes auf eine Bromsilberschicht verschwindet durch Baden der Platte in Bromkaliumlösung, während ein entwickeltes und fixirtes Negativ durch diese Lösung nicht (d. h. nicht merklich!) verändert wird. Ebenso verschwindet der Lichteindruck nicht nur durch Salpetersäure, sondern auch durch andere Säuren, in denen sich Silber nicht (d. h. in compactem Zustande nicht merklich!) löst. Auf solche und ähnliche Thatsachen stützt der Verf. seine Ansicht, jedoch sind diese Thatsachen, wie die eingeklammerten Zusätze des Referenten andeuten, nicht eben beweiskräftig. Das Silber in der Gestalt der unendlich kleinen Silberkeime verhält sich doch eben ganz anders als in der relativ compacten Kornform des entwickelten uud fixirten Bildes.

Chemische Verwandtschaft.

Die so geheimnifsvolle Wirkung der Katalysatoren ist wieder mehrfach untersucht worden. So hat J. Wagner[3]) sich eingehend mit dem Einflufs von katalytischen Substanzen auf die Reaction zwischen Kaliumpermanganat und Salzsäure beschäftigt. Katalysatoren ändern ganz allgemein die Reactionsgeschwindigkeit, ihr Einflufs mufs sich also auf die Intensitätsgröfse, das Potential, oder auf die Capacitätsgröfse, die active Menge, oder aber auf beide beziehen. Eine Beeinflussung des Potentials hält der Verf. nicht für wahrscheinlich. Wenn also z. B. Schwefeldioxyd durch Luft bei Gegenwart von Ferrosalzen schneller oxydirt wird, so müfste durch letztere seine active Menge vermehrt werden, was der Verf. auf Bildung complexer Salze zurückführen möchte. Die Reaction zwischen Salzsäure und Kaliumpermanganat wurde durch die Chloride von Platin, Chrom, Cadmium und Gold beschleunigt, nicht aber durch die Chloride von Kupfer, Quecksilber, Mangan, Zink, Kobalt und Nickel.

[1]) Photogr. Corr. 1899, S. 1. — [2]) Arch. f. w. Photogr. 1, 199—205. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 33—78.

Anorganische Chemie.

Von

W. Muthmann.

Im Spätsommer des vergangenen Jahres durcheilte die Welt die Trauerkunde von dem Tode Robert Wilhelm Bunsen's († 16. August), dessen Name mit der Entwickelung der anorganischen Chemie im verflossenen Säculum so innig verknüpft ist, dessen langes, arbeitsreiches Leben ausschliefslich der Förderung unserer Wissenschaft gewidmet war. Ein halbes Jahrhundert lang hat er durch seine tief durchdachten, von unermüdlichem Fleifs und einem eminenten experimentellen Können zeugenden Arbeiten unsere Kenntnisse bereichert; in dem langen Zeitraume von 1830 bis 1880 ist kaum ein Jahr vergangen, das nicht eine wichtige Publication von ihm gebracht hätte. So lange die Wissenschaft besteht, wird er als Mitentdecker der Spectralanalyse, als Begründer der wissenschaftlichen Gasanalyse unvergessen bleiben; kaum ein Element wäre zu nennen, mit dessen Chemie er sich nicht durch eigene Arbeiten völlig vertraut gemacht, dessen Verbindungen er nicht erforscht hätte. Seine Publicationen einzeln aufzuzählen oder auch nur auf seine wichtigsten Entdeckungen näher einzugehen, ist hier nicht der Platz, fast alle Zeitschriften haben Nekrologe gebracht, die eine ausführliche Darstellung von Bunsen's Leben und Schaffen enthalten. Insbesondere möge hier auf die akademische Gedächtnifsrede von Th. Curtius, sowie auf den von Rich. Meyer veröffentlichten Nachruf[1]) des grofsen Forschers hingewiesen werden.

Ferner hatte die anorganische Chemie den Tod von L. F. Nilson († 14. Mai) und W. Hampe († 10. Januar) zu beklagen. Ersterer wurde von Svanberg in die chemische Wissenschaft eingeführt und gehörte daher mittelbar noch zur Berzelius'schen Schule.

---

[1]) Naturw. Rdsch. 15, 13, 25, 37.

Er erwarb sich die gröfsten Verdienste um die Kenntnifs der seltenen Erden, ermittelte mit dem von ihm construirten Apparate, gemeinsam mit Pettersson, die Dampfdichten des Beryllium-, Germanium-, Titan-, Aluminium-, Indium-, Gallium-, Chromchlorids und des Eisenchlorürs. Seit 1883 war er Leiter der Landwirthschaftlichen Versuchsanstalt in Stockholm und nahm als solcher bedeutenden und activen Antheil an der Entwickelung des Zuckerrübenbaues in Schweden.

W. Hampe hat sich, als langjähriger Lehrer an der Bergakademie in Clausthal, hauptsächlich mit Arbeiten über Metalle beschäftigt und besonders zahlreiche, wegen ihrer Exactheit geschätzte, analytisch-chemische Untersuchungen ausgeführt. Am bekanntesten ist wohl seine Arbeit über Bor (Liebig's Ann. 183, 1875/76).

Auch der Tod des ausgezeichneten Analytikers Carl Friedr. Rammelsberg fällt in das Berichtsjahr († 28. Decbr.). Seiner unermüdlichen Thätigkeit auf dem Gebiete der Mineralchemie verdanken wir die Kenntnifs der Zusammensetzung einer ganzen Reihe von Mineralien, insbesondere von wichtigen Silicaten; auch die krystallographische und physikalische Chemie hat er durch eine Reihe werthvoller Untersuchungen bereichert. Eine Anzahl von ihm verfafster Compendien aus den genannten Gebieten wird noch heute viel benutzt.

Auf denselben Gebieten hat sich der am 21. April verstorbene französische Forscher Ch. Friedel einen Namen gemacht.

Literatur.

Von gröfseren literarischen Publicationen des letzten Jahres ist zunächst die Neubearbeitung von J. Remsen's anorganischer Chemie von K. Seubert zu erwähnen. Die Chemie der seltenen Erden behandelt ein für den Anorganiker sehr willkommenes Werkchen von Truchot, Les terres rares. H. Erdmann's Anleitung zur Darstellung anorganischer Präparate kann für den Gebrauch in Unterrichtslaboratorien aufs Wärmste empfohlen werden.

Von neu erschienenen Anleitungen zur qualitativen und quantitativen chemischen Analyse seien hier erwähnt ein kurzes Lehrbuch von Treadwell, sowie eine namentlich für Pharmaceuten und Mediciner berechnete Anleitung von W. Autenrieth. H. Biltz hat eine quantitative Analyse anorganischer Substanzen geschrieben; eine historische Uebersicht über die Entwickelung der analytischen Chemie in den letzten dreifsig Jahren giebt W. Fresenius.

Kurz vor Schlufs des Berichtsjahres erschien die dritte Auflage von W. Hempel's Gasanalytischen Methoden, worin vor Allem die eigenartigen, von dem Verf. selbst hauptsächlich für technische Zwecke ausgearbeiteten Methoden eingehend geschildert sind.

O. Dammer's Handbuch der technischen Chemie ist nunmehr vollständig erschienen.

Argon.

W. Ramsay und M. W. Travers [1]) fanden für ganz reines Argon eine Dichte von 19,957 (Sauerstoff = 16). Der Brechungscoëfficient wurde nach der Rayleigh'schen Methode zu 0,9665 bestimmt. Die früher erhaltenen niedrigeren Werthe wurden durch Verunreinigungen von Neon und Helium bedingt. Aufserdem enthielt das Argon immer noch Metargon, Krypton und Xenon beigemengt. Diese Gase entfernten Verff. durch fractionirte Destillation des durch Abkühlung mittelst flüssiger Luft verflüssigten Gases. Das so erhaltene reine Argon zeigt auch in der Nähe seines Siedepunktes kein Anzeichen von Polymerisation, also die normale Dichte.

Berthelot [2]) hat eine von Ramsay erhaltene Probe Argon auf eine Reihe organischer Verbindungen einwirken lassen und erhielt dabei Verbindungen des Elementes mit Benzol und seinen Derivaten; auch andere cyklische Verbindungen, Thiophen, Furfurol u. a. scheinen das Gas zu absorbiren.

Wasserstoff.

Ueber die Spectra des Wasserstoffs liegen Arbeiten vor von Hutton [3]), Richards und Wilsing. Ersterer kommt auf Grund von mit sehr reinem Wasserstoff ausgeführten Beobachtungen zu dem Schlufs, dafs das zusammengesetzte Linienspectrum diesem Elemente eigenthümlich ist und nicht von einer Verunreinigung durch Kohlenwasserstoffe herrührt und dafs die abweichenden Ergebnisse von Cornu's Untersuchungen durch das Vorhandensein von Spuren von Sauerstoff zu erklären sind. Th. W. Richards [4]) spricht sich auf Grund eigener Beobachtungen für die von Hutton ausgesprochene Ansicht betreffs des zweiten Spectrums des Wasserstoffs aus, glaubt aber, dafs die von Cornu beobachteten rothen Linien nicht durch Sauerstoff, sondern durch Gegenwart von Wasser verursacht sind. J. Wilsing [5]) theilt mit, dafs der Druck einen Einflufs auf die Wellenlänge der Linien des Wasserstoffspectrums ausübe, so zwar, dafs eine deutliche Verschiebung nach dem weniger brechbaren Ende des Spectrums stattfinde.

Nach Schlagdenhauffen und Pagel [6]) enthält der Wasserstoff häufig Selenwasserstoff, wodurch die Blaufärbung der Wasserstoffflamme zu erklären ist, die zuweilen bei dem bekannten Vorlesungsversuche „chemische Harmonika“ sich zeigt.

---

[1]) Proc. Roy. Soc. London **64**, 183—192. — [2]) Ann. chim. phys. **7**, 5 und Compt. rend. **120**, 581, 1316; C. **95**, I, 832 und II, 209. — [3]) Philos. Mag. **46**, 338—343. — [4]) Amer. Chem. Journ. **21**, 172—174. — [5]) Ber. Preufs. Akad. **38**, 750—752. — [6]) Compt. rend. **178**, 1070—1072.

E. H. Keiser[1]) hat eine quantitative Synthese des Wassers durch Oxydation von Palladiumwasserstoff und Auffangen des gebildeten Wassers durch Phosphorpentoxyd ausgeführt. Ergebnifs: H : O = 1 : 15,880.

J. Dewar[2]) hat seine Untersuchungen über den flüssigen Wasserstoff fortgesetzt. Der Siedepunkt wurde wiederholt bestimmt und mit einem Widerstandsthermometer aus reinem Platin zu 35° (— 238), mit einem solchen aus Rhodiumplatin zu 27° (— 246) gefunden. Kühlt man in siedendem Wasserstoff ein mit Sauerstoff gefülltes Rohr ab, so erstarrt dieser und man erhält, da seine Tension bei der niedrigen Temperatur nur sehr klein ist, ein aufserordentlich hohes Vacuum, wie sich ein solches mit der Quecksilberluftpumpe nur schwer erzielen läfst.

W. Vaubel[3]), der in einer im vorigen Jahre veröffentlichten Arbeit die Molekulargröfse des flüssigen Wasserstoffs zu 3,8 berechnete, corrigirt diese Zahl in einer neueren Arbeit zu 4,8, während Dewar 5,2 berechnet.

Familie I, Hauptgruppe: Li, Na, K, Rb, Cs.

Auf dem Gebiete der Alkalimetalle sind mehr Arbeiten erschienen als im Vorjahre.

Natrium. De Forcrand[4]) bestimmte mittelst eines Gemenges von Na_2O und Na_2O_2 von bekannter Zusammensetzung die Lösungswärme des Natriumoxyds. Es ergab sich eine Wärmeentwickelung von + 141,72 bezw. 140,13 Cal. Hieraus berechnete sich die Bildungswärme des Na_2O im Mittel zu 90,985 Cal. In einer weiteren Arbeit über die Oxyde des Natriums und die chemischen Eigenschaften des Wassers verglichen mit denen des Schwefelwasserstoffs versucht Verf. nachzuweisen, dafs dem Wasser, im Gegensatz zum Schwefelwasserstoff, eine unsymmetrische Constitution zukomme; man müsse also schreiben: H—OH und H—S—H.

C. L. Dyer[5]) fand, dafs die Zersetzung des primären Natriumcarbonats erst bei 70 bis 80° erfolge, während Cowie 50 bis 60° angiebt.

Nach T. C. Whitlock und C. E. Barfield[6]) entweicht das Krystallwasser des Natriumphosphats unter 200° vollkommen. Das Constitutionswasser beginnt bei 230° zu entweichen und geht bei 300° in einer Stunde vollkommen fort.

R. Meldrum[7]) theilt mit, dafs der nach Salzsäure riechende

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 20, 733—739. — [2]) Compt. rend. 129, 451—454; Proc. Roy. Soc. London 64, 227—231; Proc. Chem. Soc. 15, 70—71; Proc. Roy. Soc. London 64, 231—238. — [3]) Journ. Pr. Chem. 59, 246—247. — [4]) Compt. rend. 128, 1449—1452, 1519—1522. — [5]) Pharm. Journ. 9, 96. — [6]) Amer. Chem. Journ. 22, 214—216. — [7]) Chem. News 78, 225—226.

Dampf, welchen Chlornatrium bei Weifsgluth aussendet, blaues Lackmuspapier nicht röthet und als dem Chlornatrium eigenthümlich angesehen werden müsse.

Von E. Divers liegen verschiedene Untersuchungen vor über die Alkalinitrite. Er erhält dieselben durch Einleiten nitroser Dämpfe mit einem kleinen Ueberschufs an Stickoxyd in concentrirte Lösungen von reinem Aetzalkali oder Alkalicarbonat bei Ausschlufs von Luft. Es bildet sich hierbei, entgegen der üblichen Annahme, kein Nitrat. Die Salze sind schwach gelb gefärbt. Das Natriumsalz kann man durch Umkrystallisiren reinigen, das Kaliumsalz nicht.

Nach J. J. Boguski[1]) rührt die gelbe Farbe des Natriumnitrits von Verunreinigungen her. Bei der Reduction von Alkalinitrit durch ein Alkalimetall kann man nach Divers den Procefs so leiten, dafs die Menge der einzelnen Zersetzungsproducte innerhalb weiter Grenzen variirt. Von gröfstem Einflufs ist die Concentration der Lösung und die Reductionstemperatur. Eine weitere Divers'sche[2]) Arbeit bringt Aufschlüsse über die Darstellung von Hyponitriten aus Nitriten durch Natrium- oder Kaliumamalgam und ihre Eigenschaften.

Kalium. F. Becke[3]) beschreibt merkwürdige Chlorkaliumkrystalle, die er aus einer unreinen Lösung durch Verdunsten erhalten hatte.

Von F. L. Kortright[4]) liegt eine Arbeit vor über die hygroskopischen Eigenschaften von Kalium-, Natrium- und Ammoniumnitrat.

W. G. Bloxam[5]) zeigt, dafs reine Alkalipolysulfide nur durch Auflösen von Schwefel in Sulfhydratlösungen, nicht aber in Sulfidlösungen erhalten werden können, da die letzteren aufserdem Thiosulfat geben. In allen Fällen entweicht Schwefelwasserstoff. Die verschiedenen Hydrate von K_2S und Na_2S hat derselbe eingehend untersucht.

Rubidium. A. R. Foster und E. F. Smith[6]) stellten Rubidiumpersulfat dar durch Elektrolyse einer Mischung von 2 Thln. Schwefelsäure und 1 Thl. gesättigter Rubidiumsulfatlösung in einer Nernst'schen Zelle. Auf dieselbe Weise erhalten Verfasser die Persulfate von Cäsium und Thallium.

Cäsium. Zur Darstellung des Cäsiums werden verschiedene Methoden beschrieben; H. Erdmann und A. E. Menke[7]) führen Cäsiumalaun mit Baryt in das Hydroxyd über. Die erhaltene Lauge dampfen sie im Silbertiegel zur Trockne, glühen den Rückstand

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 31, 543—551. — [2]) Proc. Chem. Soc. 1898/99, Nr. 199, p. 222—226. — [3]) Sitzber. d. d. naturw.-med. Ver. f. Böhmen „Lotos“ 1898, Nr. 3. — [4]) The Journ. of Physic. Chem. 3, 328—333. — [5]) Proc. Chem. Soc. 15, 146—147. — [6]) Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 934—936. — [7]) Ibid. 21, 259—262.

und mischen mit Magnesiumpulver. Das Gemisch wird in einer schmiedeeisernen Röhre bis zur Rothgluth erhitzt und ein langsamer Strom von H durchgeleitet. Das Cäsiummetall scheidet sich in Tropfen ab und wird in flüssigem Paraffin aufgefangen.

In einer späteren Arbeit bestimmte A. E. Menke[1]) die Dichte des Cäsiums zu 2,40003 und demnach das Atomvolumen zu 55,3. Diese Werthe weichen stark ab von denen von Setteler (D = 1,88, At.-V. = 70,6).

E. Gräfe und M. Eckhardt[2]) stellen Cäsium nach dem Winkler'schen Verfahren zur Darstellung von Alkalimetallen aus dem Carbonate mit Mg im Eisenrohre bei heller Rothgluth dar. Das so erhaltene metallische Cäsium war silberweifs mit einem Stich ins Gelbliche. Unter Paraffinöl behielt es seinen Metallglanz bei.

J. Formáneck[3]) gewinnt Cäsium- und Rubidiumpräparate aus Lepidolith durch Aufschliefsen mit Schwefelsäure, Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Alaune und schliefsliches Fractioniren der Oxalate.

Auf eine Veröffentlichung von Howe und O'Neal hin, betreffs vergeblicher Darstellungsversuche von Manganalaunen durch Elektrolyse, theilt A. Piccini[4]) mit, dafs es ihm gelungen ist, einen Mangan-Cäsiumalaun von korallenrother Farbe darzustellen, der, wie alle Alaune, regulär, pentagonal-hemiëdrisch krystallisirte.

Familie I, Nebengruppe: Cu, Ag, Au.

Kupfer. G. B. Frankforter[5]) bringt eine Mittheilung über die Verbreitung von Kupfer in der Pflanzenwelt. Untersuchungen in dieser Richtung über die Form der Aufnahme und des Vorkommens von Kupfer in den Pflanzen will Verf. fortsetzen.

Nach derselben Methode, wie er colloidales Wismuth[6]) darstellte, erhält A. Lottermoser[7]) auch colloidales Kupfer; es löst sich in Wasser mit schwarzrother Farbe; die Lösung oxydirt sich an der Luft schnell.

A. Colson[8]) erhielt durch Reduction von Kupferoxyd im Wasserstoffstrom ein Kupfer von so feiner Vertheilung, dafs es mit einem Tropfen Br Feuer fing.

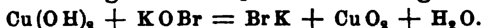
Eine Arbeit von F. A. Gooch und de Forest Baldwin[9]) über die Einwirkung von Acetylen auf die Oxyde des Kupfers bei 225° ergab, dafs bei dieser Reaction Gemenge von sehr wechselnder Zusammensetzung entstehen, die neben metallischem Kupfer

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 420—421. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 22, 158—160. — [3]) Oester. Chem.-Ztg. 2, 309—312. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 20, 12—15. — [5]) Chem. News 79, 44—45. — [6]) Vergl. weiter unten. — [7]) Journ. f. prakt. Chem. 59, 489—493. — [8]) Compt. rend. 128, 1458—1460. — [9]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 22, 235—240.

Kohle und wohl auch höhere Kohlenwasserstoffe verschiedener Art enthalten.

Zum Nachweise geringer Mengen von Kupfer schlägt D. Vitali[1]) Brom in alkalischer Lösung vor. Es entsteht ein brauner bis schwarzer Niederschlag von CuO_2 im Sinne folgender Gleichung:

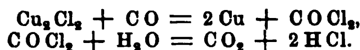


$$Cu(OH)_2 + KOBr = BrK + CuO_2 + H_2O.$$

Mit dieser Reaction kann man noch bis $^1/_{100000}$ Cu in 1 ccm einer Lösung von Kupfervitriol nachweisen.

N. S. Kurnakoff und A. Sementschenko[2]) stellten wasserhaltiges Kupferlithiumbromid dar durch Eindampfen wässeriger Lösungen von Kupferbromid und Bromlithium (1 : 2) auf dem Wasserbade. Sie erhielten so ein Product von der Zusammensetzung $CuBr_2 . LiBr + 6 H_2O$, welches in schwarzen Nadeln krystallisirt und beim Stehen an der Luft begierig Wasser anzieht.

W. Jones[3]) beschreibt ein Dicarbonylkupferchlorür von der Formel: $Cu_2Cl_2 . 2 CO . 4 H_2O$, welches bei gewöhnlicher Temperatur das Kohlenoxyd nur sehr langsam abgiebt; unter vermindertem Drucke dagegen erfolgt die Zersetzung schnell. Behandelt man in Pyridin gelöstes Kupferchlorür mit Kohlenoxyd, so erhält man ein Product von etwa der Formel $2 Cu_2Cl_2 . 3 CO$. Beim Erhitzen der Lösung in Pyridin geht nicht sämmtliches Kohlenoxyd fort; es scheidet sich metallisches Kupfer ab, wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen:



$$Cu_2Cl_2 + CO = 2 Cu + COCl_2,$$
$$COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2 HCl.$$

Max Gröger[4]) erhielt durch mehrtägiges Stehenlassen einer Lösung von 2 g Chlorkalium und 8 g Kupferchlorid in 130 ccm Salzsäure granatrothe Krystallnadeln einer Verbindung, der die Formel $CuKCl_3$ zukommt.

L. Bourgeois[5]) stellte durch Erhitzen von Kupferchlorat bis zur Bildung einer syrupösen Flüssigkeit ein basisches Kupferchlorat dar (von der Zusammensetzung $4 CuO . Cl_2O_5 + 3 H_2O$ oder $(ClO_3)_2Cu + 3 Cu(OH)_2$), welches aus dem blauen Syrup in schönen grünen, dem Gerhardtit sehr ähnlichen Tafeln krystallisirte. Die Substanz ist in Wasser unlöslich.

E. Rubenovitch[6]) studirte die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Kupfer, Kupferoxydul und ammoniakalische Kupfersalzlösungen und fand dabei Folgendes: Kupfer reagirt mit Phosphorwasserstoff erst bei circa 200° unter Bildung von grauem PCu_3; das Oxydul schwärzt sich sofort unter Bildung desselben Phosphides. Dieses bildet einen grauen, amorphen Körper, welcher

---

[1]) Boll. Chim. Farm. **38**, 665—668. — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 701—704. — [3]) Amer. Chem. Journ. **22**, 287—311. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **19**, 328—331. — [5]) Bull. soc. chim. Paris **19**, 949—953. — [6]) Compt. rend. **128**, 1398—1401.

in einem Glasrohre leicht zum Schmelzen gebracht werden kann und in Salpetersäure unzersetzt löslich ist. Bromwasser und concentrirte Schwefelsäure zersetzen die Substanz in der Wärme, letztere unter Bildung von Schwefeldioxyd und Phosphorwasserstoff. Auf wässerige Lösungen der Kupfersalze wirkt Phosphorwasserstoff verschieden ein. Chloridlösung wird nicht angegriffen; Sulfat- und Formiat- (auch Acetat-) Lösungen liefern ein Phosphid ($P_2Cu_5 . H_2O$) bezw. eine sauerstoffhaltige Verbindung (PCu_3O), ammoniakalische Lösungen liefern bei Luftabschlufs Phosphür. In einer späteren Abhandlung[1]) beschreibt derselbe Einwirkungsproducte von Phosphorwasserstoff auf Kupferoxyd, -Oxydhydrat und -Carbonat. Ersteres reagirt mit Phosphorwasserstoff im Sinne folgender Gleichung:



$$5 PH_3 + 10 CuO = 2 P_2Cu_5 + H_3PO_4 + 6 H_2O.$$

Kupferhydroxyd, Wasser und Phosphorwasserstoff reagiren äufserst energisch und zwar nach derselben Gleichung; im Gasrückstande findet sich Wasserstoff in wechselnder Menge.

Basisches Kupfercarbonat und Phosphorwasserstoff reagiren ebenfalls energisch unter Bildung von Phosphid, Phosphorsäure und Kohlensäure, ohne dafs dabei aber Wasserstoff entsteht.

Nach der Moissan'schen Methode zur Darstellung von Calciumphosphit erhielt G. Maronneau[2]) Kupferphosphür (Cu_3P) in Form eines Krystallpulvers, auf welches Chlor, Brom und Jod in der Kälte nicht einwirken.

R. Engel[3]) bringt Mittheilungen über das Kupferhypophosphit und seine Zersetzung durch gefälltes Palladium. $Cu(PO_2H_2)_2$ wurde erhalten durch Fällung einer Kupfersulfatlösung im Ueberschufs mit Baryumhypophosphit. Das Präparat ist weifs und frei von Krystallwasser. Frisch gefälltes Palladium bewirkt Zersetzung im Sinne folgender Gleichung:



$$(PO_2H_2)_2Cu + 2 H_2O = Cu + 2 H_3PO_3 + H_4.$$

Hier findet also gleichzeitig Oxydation und Reduction statt.

H. Vittenet[4]) berichtet über eine Bildungsweise des Kupfercyanürs durch Erhitzen von neutralem Kupferacetat mit Ammoniak auf ca. 185°; neben metallischem Kupfer entstehen weifse Krystalle von CuCN.

Silber. Unter den verschiedenen Arbeiten von A. Lottermoser[5]) über colloidale Metalle erschien auch eine solche über colloidales Silber und Quecksilber und deren chemisches Verhalten. Das colloidale Silber erhielt Verf. nach der Lea'schen Methode; beim Quecksilber war dieselbe nicht anwendbar; eine colloidale

---

[1]) Compt. rend. **129**, 336—338. — [2]) Ibid. **128**, 936—939. — [3]) Ibid. **129**, 518—520. — [4]) Bull. soc. chim. Paris **21**, 261—262. — [5]) Therap. Monatsh. **13**, 159—162. Vergl. Jahrb. **8** (1898), 14, 74.

Lösung dieses Metalles bekam er aber durch Einwirkung von Zinnchlorür auf eine schwach saure, ziemlich verdünnte Lösung von Mercuronitrat. Die Metalle fallen aus der Colloidlösung auf Zugabe von Säure oder Salzlösung; Zusatz von Eiweifs, Gelatine oder Gummilösung verhindert oder verzögert die Ausfällung. Die „Lösungen der Metalle“ scheinen sich also genau wie feine Suspensionen im Wasser zu verhalten.

Die Existenzfähigkeit des Ag_4O, welche von vielen Chemikern geleugnet wird, hat Guntz[1]) durch die nachfolgenden Versuche bewiesen:

Von zwei mit einander communicirenden Röhren wurde die eine mit fein vertheiltem Silber, die andere mit Silberoxyd beschickt, dann aus trockenem Permanganat entwickelter Sauerstoff unter hohem Druck (mehr als 49 Atm.) eingeleitet und drei Tage lang auf eine Temperatur von 358° erhitzt. Beim Wägen der Röhreninhalte zeigte sich sodann, dafs das Silber um 3,88 Proc. zugenommen, das Silberoxyd dagegen um 3,39 Proc. abgenommen hatte, während sich für die Bildung von Silberoxydul 3,67 resp. 3,44 Proc. berechnen. Ein Versuch, durch Erhitzen von Silberoxyd die Dissociationstension des Oxyduls zu bestimmen, hatte 49 Atm. für eine Temperatur von 358° ergeben.

Nach A. Hantzsch[2]) erhält man Silberdisulfid (Ag_2S_2) durch Versetzen einer Silbernitratlösung in Benzonitril mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff. Silberpersulfid ist ein sammetbraunes, amorphes Pulver, das in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Berthelot[3]) hat einige qualitative Versuche sowie thermochemische Messungen über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff mit Schwefelalkalien auf die Doppelcyanide von Silber, Quecksilber und Zink publicirt.

Von H. Sommerlad[4]) liegt eine sehr ausführliche Arbeit vor über Versuche zur Darstellung von Sulfantimoniten und Sulfarseniten von Silber, Kupfer und Blei auf trockenem Wege, welche zur Synthese einer Reihe wichtiger Mineralien führte.

1. Schmilzt man Silber und Antimon im Schwefelwasserstoffstrom zusammen, so erhält man künstlichen Miargyrit und Pyrargyrit, welche in ihren chemischen Eigenschaften vollkommen den aus Chlorsilber und Schwefelantimon erhaltenen Producten gleichen; nimmt man 15 Mol. Chlorsilber und 4 Mol. Antimontrisulfid, so erhält man eine Verbindung $Ag_5SbS_4 = Ag_3SbS_3 + Ag_2S$, nimmt man 24 Mol. $AgCl$ und 5 Mol. Sb_2S_3, eine solche von der Formel $Ag_{24}Sb_2S_{15}$.

[1]) Compt. rend. 128, 996—998. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 104—105. — [3]) Compt. rend. 128, I, 706—715. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 18, 420—448.

2. Die Sulfarsenite des Silbers erhält man in derselben Weise, wie die Antimonite. 3 Mol. Chlorsilber und 2 Mol. Arsentrisulfid liefern ein röthlichschwarzes krystallinisches Product von der Zusammensetzung $Ag As S_2$; erhitzt man dieses längere Zeit in bedecktem Tiegel, so tritt Zerfall ein und Sublimation nach der Gleichung $3 Ag As S_2 = Ag_3 As S_3 + As_2 S_3$; bei Anwendung von 12 Mol. $Ag Cl$ und 5 Mol. $As_2 S_3$ erhält man ein schwarzes Product von der Zusammensetzung $Ag_4 As_2 S_5 = 2 Ag As S_2 + Ag_2 S$, welches bei längerem Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom in $Ag_3 As S_3$ übergeht.

Wendet man 15 Mol. $Ag Cl$ auf 4 Mol. $As_2 S_3$ an, so entsteht ein schwarzes Product von der Zusammensetzung $Ag_5 As S_4$.

3. Künstlichen Kupferantimonglanz erhält man durch Zusammenschmelzen von 3 Mol. $Cu Cl$ mit 2 Mol. $Sb_2 S_3$; die Formel ist: $Cu Sb S_2$; nimmt man das Verhältnifs 6 : 7, so erhält man Guejarit ($Cu_2 Sb_4 S_7$); aus 3 Mol. $Cu Cl$ und 1 Mol. $Sb_2 S_3$ entsteht eine Verbindung von der Formel $Cu_3 Sb S_3$.

4. Versuche zur Herstellung von Kupfersulfarseniten blieben ohne Resultate.

5. Von den Sulfantimoniten des Bleies wurden unter Anwendung des Windofens erhalten: Zinkenit ($Pb Sb_2 S_4$) aus 3 Mol. $Pb Cl_2$ und 4 Mol. $Sb_2 S_3$; das Verhältnifs 6 : 5 lieferte Jamesonit ($Pb_2 Sb_2 S_5$). Durch Variiren der Mengenverhältnisse erhält man eine Reihe anderer Sulfantimonite des Bleies.

6. Die Versuche zur Herstellung von Sulfarseniten des Bleies waren ebenfalls gröfstentheils erfolglos, da durch Zusammenschmelzen der Componenten fast nur Gemische und keine Verbindungen der Sulfide erhalten wurden.

L. Vanino[1]) zeigt, dafs sich die Halogenverbindungen des Silbers (auch Rhodansilber) durch alkalische Formaldehydlösung in der Wärme quantitativ zu Metall reduciren lassen.

Th. W. Richards und H. B. Faber[2]) haben die Löslichkeit von Bromsilber und Chlorsilber in Thiosulfatlösungen quantitativ bestimmt und einige Versuche über die Gefrierpunktserniedrigung solcher Lösungen ausgeführt.

P. Sabatier[3]) stellte eine Reihe gemischter, basischer Argento-Kuprisalze her.

Von E. Divers[4]) liegen Mittheilungen vor über die Einwirkung von Stickoxyd auf Silbernitrat; es bildet sich dabei Sauerstoff, Stickstoffdioxyd, Silber, Silbernitrit, und zwar letzteres in viel gröfserer Menge als bei der Zersetzung des geschmolzenen Silbernitrats in anderen Gasen.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 3136—3139. — [2]) Amer. Chem. Journ. **21**, 167—172. — [3]) Compt. rend. **129**, 211—213. — [4]) Proc. Chem. Soc. 1898/99, Nr. 199, p. 221—222.

Berthelot und Delépine[1]) studirten das ammoniakalische Silbernitrat und seine thermochemischen Verhältnisse; es ist diese Verbindung aufzufassen als das salpetersaure Salz einer complexen Silberammoniumbase von der Formel NH_3AgNH_3OH, dazu das Salz $NH_3AgNH_3NO_3$.

Da die Verbindung als endothermisch sich erwiesen, erklärt sich der explosive Charakter dieses Nitrats sofort.

E. Mulder[2]) beschreibt ein durch Elektrolyse erhaltenes Silberperoxysulfat von der Zusammensetzung $5\,Ag_2O_2 . 2\,Ag_2S_2O_7$.

Gold. E. Noelting und G. Forel[3]) theilen mit, dafs gewisse, oxydirend wirkende, organische Körper (α-Nitroso-β-Naphtol, α-Nistroso-α-Naphtol, β-Nitroso-α-Naphtol etc.) das Lösungsvermögen der Cyanide für Gold beträchtlich erhöhen.

Familie II, Hauptgruppe: Be, Mg, Ca, Sr, Ba.

Aus Berylliumoxyd oder aus Chrysoberyll erhält man nach S. Liebmann[4]) das metallische Beryllium bequem in der Weise, dafs man die genannten Materialien mit Fluoriden oder Chloriden der Alkalien oder Erdalkalien im Flammenbogen zusammenschmilzt und bei Weifsgluth elektrolysirt.

F. Lebeau[5]) giebt eine übersichtliche Zusammenstellung seiner Arbeiten über das Beryllium, über welche in den früheren Bänden dieses Jahrbuches schon berichtet worden ist.

Magnesium. Ueber Einwirkung des Magnesiums auf seine Salzlösungen (Chlorid, Acetat, Sulfat, Nitrat) theilt G. Lemoine[6]) Folgendes mit: Bringt man das Metall in eine Salzlösung, so tritt Wasserstoffentwickelung auf, welche durch sich bildendes $Mg(OH)_2$ bald sistirt und nach Abfiltriren desselben auf neue Zugabe von Mg wieder beginnt.

Nach D. Tommasi[7]) wird bei Einwirkung von Magnesium auf Chlorkaliumlösung nur das Wasser zersetzt und das Salz wirkt nur als Katalysator.

B. Engel[8]) stellte wasserfreies Magnesiumcarbonat durch Erhitzen von Magnesium-Ammoniumcarbonat dar. Das erhaltene Product war sehr hygroskopisch und absorbirte Ammoniak in grofser Menge.

Bogorodski[9]) untersuchte die beiden Hydrate des Magnesiumchlorids mit 8 und 12 Wasser und bestimmte die Zersetzungspunkte und Schmelzpunkte dieser beiden Verbindungen.

---

[1]) Compt. rend. 129, 326—330. — [2]) Verh. d. kön. Acad. v. Wetensch., Amsterdam 6. Aug. 1898. — [3]) Bull. Soc. ind. Mulhouse 1899, p. 28—43. — [4]) Patent-Bl. 20, 193, D. R.-P. 101326. — [5]) Compt. rend. 121, 601 u. 641; 126, I, 1202; 123, 818; 121, 496; 126, 1347: 1272 u. 1418; 125, 1172. — [6]) Ibid. 129, 291—294. — [7]) Bull. soc. chim. 21, 885—887. — [8]) Compt. rend. 129, 598—600. — [9]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 735—740.

H. Gautier[1]) stellt durch Erhitzen von Magnesiumpulver im Phosphordampf Magnesiumphosphid dar (Mg_3P_2) und beschreibt einige Reactionen desselben.

Calcium. Ueber die Chemie des Calciums und seiner Verbindungen bringt H. Moissan[2])[3]) eine Reihe von interessanten Arbeiten. Er hebt besonders hervor[4]), dafs die Farbe des Calciumcarbids rein weifs ist; andere Färbungen rühren immer von Verunreinigungen her.

Endlich wurde durch Reduction von Calciumphosphat mit Kohle im elektrischen Ofen krystallisirtes Phosphorcalcium in reinem Zustande gewonnen, welches mit Wasser nicht entzündlichen Phosphorwasserstoff liefert.

Nach P. Lebeau[5]) erhält man Calciumarsenid durch Reduction des Arseniats mit Kohle und Erhitzen im Kohlentiegel mittelst eines Stromes von circa 1000 Amp. und 45 Volt zwei bis drei Minuten lang; auch durch Erhitzen von Arsenik mit krystallisirtem Calcium im evacuirten Rohre wird reines Calciumarsenid erhalten. As_2Ca_3 reagirt mit Fluor in der Kälte unter Flammenerscheinung und ist beim Erhitzen im Wasserstoffstrome beständig.

Auf ganz ähnliche Weise erhält Moissan[6]) Calciumphosphid.

A. Renault[7]) beschreibt dieselbe Darstellungsmethode des P_2Ca_3.

Die Bildungswärme des wasserfreien Kalkes aus den Componenten berechnet Moissan[8]) aus angestellten Versuchen zu 229,1 bezw. 241,1 Cal. $Ca + O_2 + H_2 = CaO_2H_2$ (fest) + 229,1 Cal. $Ca + O_2 + H_2 = CaO_2H_2$ (fest, gesättigt) + 231,1 Cal. Aus diesen Zahlen geht hervor, dafs die Bildungswärme des Kalkes gröfser ist als die der Oxyde des Kaliums und Natriums.

Ueber die Hydratation des Calciumoxyds berichten H. Gautier[9]) und P. Rohland[10]); ersterer auch über einige thermochemische Versuche, die ergaben, dafs bei den verschiedensten Temperaturen erhaltene Calciumoxyde dieselbe Lösungswärme in Salzsäure besitzen.

J. Weisberg[11]) giebt eine Tabelle über die Löslichkeit des Kalkes in zuckerhaltigen Flüssigkeiten und findet beträchtlich gröfsere Werthe als frühere Forscher (Berthelot, Peligot und Schatten).

Jon. Sarghl[12]) fand, dafs bei der Elektrolyse von Bromcalcium nur eine verschwindend kleine Menge von Hypobromit gebildet wird, während Bromkalium fast nur Hypobromit liefert.

---

[1]) Compt. rend. 128, 1067—1069. — [2]) Bull. soc. chim. 18, 289—343, 343—351. — [3]) Ibid. 21, 865—871, 871—875, 876—881, 881—885. — [4]) Compt. rend. 127, 917—918. — [5]) Ibid. 128, 95—98. — [6]) Ibid. 128, 787—793. — [7]) Ibid. 128, 883—884. — [8]) Ibid. 128, 384—387. — [9]) Ibid. 128, 939—941. — [10]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 21, 28—36. — [11]) Bull. soc. chim 21, 773—776. — [12]) Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 149—158 und 173—188.

K. Zulkowski[1]) glaubt annehmen zu müssen, dafs die Erhärtung des Gypses auf der Bildung des Kalksalzes der Hexahydroxylschwefelsäure beruht.

Strontium. Von J. R. Mourelo[2]) liegen drei Arbeiten über das phosphorescirende Strontiumsulfid vor. In der ersten giebt er die Darstellungsweise aus Strontiumcarbonat und Schwefeldampf; in der zweiten beschreibt er die Phosphorescenzerscheinung, in der dritten die Veränderung, welche Mangan- und Wismuthverbindungen auf diese Phosphorescenz bewirken.

Familie II, Nebengruppe: Zn, Cd, Hg.

Zink. Mittheilungen über die Chemie des Zinks beginnen mit einer Arbeit von Davies[3]) über die Einwirkung von Wasser auf Zink und verzinktes Eisen. Verf. zeigt, dafs Zink von jedem Wasser (auch destillirtem) angegriffen wird. Die Einwirkung geht durch die sich bildende Oxydschicht hindurch, Chlorammonium scheint dieselbe zu begünstigen.

Studien von R. Dietz[4]) zeigen, dafs Zinkchlorid und Cadmiumchlorid eine Reihe von Hydraten bilden. Zinkchlorid bildet Hydrate mit 3, $2^1/_2$, 2, $1^1/_2$ und 1 Aq.; Cadmiumchlorid solche mit 4, $2^1/_2$ und 1 Aq. Von den zugehörigen Bromiden existiren für Zink Salze mit 2 und 3 Aq.; für Cadmium nur ein solches mit 4, von den Jodiden für Zink das Hydrat mit 2 Aq., während Cadmiumjodid überhaupt kein Hydrat bildet.

Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink beobachtet man häufig Wasserstoffentwickelung und Bildung eines blaugrauen Körpers an der Kathode. Ersterer rührt nach A. Schultze[5]) von nicht ganz entferntem Krystallwasser her, letzterer ist ein Gemisch von Zinkoxyd und metallischem Zink. Auch das Leitvermögen des geschmolzenen Chlorzinks, das von der Temperatur sehr stark beeinflufst wird, hat der Verf. in den Bereich seiner Untersuchung gezogen.

Cadmium. Ueber Cadmium vergleiche die oben erwähnte Arbeit von Dietz über die Halogensalze von Zink und Cadmium, aufserdem Untersuchungen von W. R. Lang und H. Rigaut[6]) über die Dissociation des Hexammoniakcadmiumchlorids. Die Verff. stellten dies dar durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf

---

[1]) Chem. Ind. 22, 349—352. — [2]) Compt. rend. 128, 427—429, 557—559, 1239—1241. — [3]) Journ. Soc. Chim. ind. 18, 102—105. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 90—96. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 20, 323—332, 333—339. — [6]) Compt. rend. 129, 294—296.

geschmolzenes Cadmiumchlorid. Beim Erhitzen auf 100° verliert das $CdCl_2 . 6 NH_3$ 4 Mol. Ammoniak; die beiden letzten Moleküle gehen erst bei höherer Temperatur weg.

Quecksilber. Von der chemischen Fabrik von Heydn wird ein Verfahren beschrieben zur Herstellung von wasserlöslichem Quecksilber, welches auf der Reduction von Quecksilbersalzen durch Zinnoxydulverbindungen bei Vermeidung eines starken Säureüberschusses und Fällen mit Ammoniak beruht.

M. Höhnel[1]) weist nach, dafs das von Heydn in Handel gebrachte colloidale Quecksilber starke Verunreinigungen enthält und die Lösung nur kurze Zeit haltbar ist.

Aug. Schöller[2]) elektrolysirte gesättigte Lösungen von Baryumhydroxyd und Natronlauge unter Benutzung von Quecksilberkathoden. Die aus der Spannung und Concentration des entstandenen Amalgams berechneten Werthe sprechen für die Annahme, dafs Baryum und Natrium in atomistischer Form im Quecksilber vorhanden sind.

D. Gernez[3]) erhielt beim Verdampfen von rothem und gelbem Quecksilberjodid immer orthorhombische, gelbe Krystalle; rieb er aber den Condensator vor dem Versuche auf der einen Seite mit rothen, auf der anderen Seite mit gelben Krystallen, so erhielt er beim Verdampfen jeder der beiden Quecksilbermodificationen auf der einen Seite rothe, auf der anderen Seite gelbe Krystalle. Aus diesem Versuche geht hervor, dafs der Dampf des Quecksilberjodids immer die Krystalle bildet, welche er vorfindet.

Nach M. Francois[4]) geht mit überschüssiger Jodkaliumlösung Mercurojodid quantitativ in Mercurijodid und Quecksilber über; bei einem Ueberschufs von Quecksilberjodür dagegen wird nur ein Theil des Mercurojodids zersetzt; es restirt ein gelbgrünes Pulver, bestehend aus unzersetztem Quecksilberjodür und Quecksilber. Derselbe Verf. fand, dafs durch Einwirkung von Wasser auf Ammoniumquecksilberjodid Quecksilberoxyd ausfällt und eine Bildung von $HgJ_2 . 2 NH_4J$ nicht stattfindet.

Derselbe Autor bringt Mittheilungen über die Dissociation des Quecksilberdiammoniumjodids in zwei Perioden; in der ersten geben 3 Mol. $HgJ_2 . 2 NH_3$ das Salz $3 HgJ_2 4 NH_3$ und $2 NH_3$; in der zweiten zersetzt sich diese Verbindung wieder in HgJ_2 und NH_3.

P. C. Ray[5]) erhält durch Verdunstenlassen einer Lösung von Mercuri- und Natriumnitrit neben Krystallen von Natriumnitrat eine Verbindung von der Zusammensetzung $HgCl_2 . 2 HgO . 1/_2 H_2O$.

---

[1]) Pharm. Ztg. **43**, 868—869. — [2]) Zeitschr. f. elektr. Chem. **5**, 259—261. — [3]) Compt. rend. **128**, 1516—1519. — [4]) Journ. pharm. Chim. **10**, 16—18; Compt. rend. **128**, 1456; **129**, 296—299. — [5]) Compt. rend. **129**, 595—598, 678—681.

Familie III, Hauptgruppe: B, Al, und die seltenen Erdmetalle.

Bor. H. Gautier[1]) hat zur Bestimmung des Atomgewichts des Bors vier Verbindungen angewandt, nämlich: Borsulfid, Carbid, Chlorid und Bromid. Der Mittelwerth seiner Analysen beträgt 11,016, welchen Verf. zur Annahme vorschlägt. Von demselben Verf. im Verein mit Duboin[2]) rühren Studien her über die reducirenden Eigenschaften des Bors und Aluminiums.

S. Tanatar[3]) theilt mit, dafs Perborate durch Elektrolyse sowie durch Einwirkung von Hypochloriten und Kobaltoxyd unter Entwickelung von O_2 zersetzt werden. Ozon und Chlor führen Borate nicht in Perborate über.

Aluminium. Ueber die Chemie des Aluminiums erfahren wir Folgendes:

A. Ditte[4]) veröffentlicht eine Reihe von Arbeiten über die Eigenschaften des Aluminiums und kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Schlufs, dafs die Verwendung des Aluminiums zu Kochgeschirren im Allgemeinen nicht zu empfehlen ist, da das Metall von den verschiedensten chemischen Agentien im Sinne der thermochemischen Regeln angegriffen wird. Zum Beleg dieser Behauptungen zeigt er, dafs Essigsäure, Weinsäure, Oxalsäure und Salzlösungen lösend einwirken und die Gefäfse in kurzer Zeit zerstört werden.

H. Moissan[5]) theilt Ditte's Meinung nicht und spricht sich für die Zukunft der Aluminiumgefäfse aus.

In einer Abhandlung über die Spectren des Aluminiums, Tellurs, Selens behauptet A. de Cramont[6]), dafs verschiedene Linien von beträchtlicher Intensität, die man bisher diesen Elementen zuschrieb, bei ganz reinen Präparaten nicht mehr auftreten und also von Verunreinigungen herrühren.

L. Arons[7]) beobachtete bei der Erzeugung eines Lichtbogens mit Aluminiumelektroden in einer Stickstoffatmosphäre an der Oberfläche des Aluminiums reichliche Nitridbildung.

Cer. G. Wyrouboff und A. Verneuil[8]) bringen eine Reihe von Untersuchungen über sogenannte „condensirte“ Oxyde der seltenen Erden, in Sonderheit des Cers. Nach den Angaben der Verff. polymerisiren sich die seltenen Erdoxyde aufserordentlich leicht; vom Cer behaupten sie sogar, dafs das normale Oxyd in freiem Zustande gar nicht zu erhalten sei. Aus einer Cerinitratlösung fällt Wasser ein basisches Salz von der Zusammensetzung

[1]) Proc. Chem. Soc. 15, 103. — [2]) Compt. rend. 129, 217—218. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 162. — [4]) Compt. rend. 127, 919—924; 128, 195—201, 793—799. — [5]) Ibid. 128, 895—901. — [6]) Ibid. 127, 866—868. — [7]) Naturw. Rdsch. 14, 453—454. — [8]) Compt. rend. 127, 863—866 u. 501—503; 128, 1573—1575.

$(CeO_2)_8(N_2H_2O_6)_2$. Dieser Verbindung liegt das polymerisirte Oxyd $(CeO_2)_8$ zu Grunde; ein solches von der Formel $(CeO_2)_{40}$ wird erhalten durch Behandeln eines aus dem Oxalat bei 500° dargestellten Oxyds mit Salpetersäure. Verglüht man das Oxalat bei 1500°, so erhält man ein polymeres Oxyd von der Formel $(CeO_2)_{n > 40}$, welches von Salpetersäure nicht mehr gelöst wird.

Die Verff. nehmen an, dafs diese drei polymeren Oxyde die Rolle zweiwerthiger Radicale spielen. Durch Erhitzen mit überschüssiger Salpetersäure kann man die polymeren Körper in die normalen überführen.

Auch beim Thor, Lanthan, Didym, Yttrium sollen solche condensirte Oxyde existiren.

In einer weiteren Arbeit beschreiben dieselben Verff. noch intermediäre Ceroxyde von der Formel: $2CeO_2.Ce_2O_3$ und $6CeO_2.Ce_2O_3$. Das erste dieser beiden bildet blofs nicht condensirte Verbindungen, das zweite ist nur dann beständig, wenn Ce_2O_3 durch ein anderes Cerit- oder ein Ytteritoxyd ersetzt ist.

Nach A. Job[1]) existiren in einer Cersalzlösung in neutralem Kaliumcarbonate Ceroxyde von der Formel Ce_2O_3, CeO_2 und CeO_3. Aus einer solchen Carbonatlösung erhält Verf. durch Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur rothe Krystalle einer Verbindung von der Zusammensetzung $(CO_3)_3.Ce_2O_3.4K_2CO_3.12H_2O$, bei 110° verliert diese Verbindung ihr gesammtes Krystallwasser, bei 230° einen Theil des Sauerstoffs, bei 300° findet Kohlensäureentwickelung statt und bei 360° hinterbleibt dann eine Verbindung $CO_3Ce_2O_3.4K_2CO_3$.

J. Koppel[2]) bringt Mittheilungen über das Certetrachlorid; dasselbe bildet mit Chloralkalien Doppelsalze, die sich wahrscheinlich von einer complexen Säure, H_2CeCl_6, Cerchlorwasserstoffsäure, ableiten.

Thorium. Beiträge zur Chemie des Thoriums bringt B. Brauner[3]). Er hat namentlich die Methoden zur Darstellung reiner Thoriumverbindungen näher geprüft und empfiehlt besonders die auf der leichten Löslichkeit des Thoroxalats in Ammonoxalat und der geringen Löslichkeit desselben in Säure beruhenden; die Oxalate der anderen seltenen Erden verhalten sich gerade umgekehrt.

Lanthan, Neodym, Praseodym. K. v. Scheele[4]) hält bei der Reindarstellung der Ceritmetalle die Fractionirmethoden durch Umkrystallisiren für die besten. Reines Lanthan erhält er durch achtmaliges Krystallisiren des Ammondoppelnitrats. Spuren von Cer lassen sich mit Oxalsäure entfernen.

Reines Praseodym gewinnt er durch Fractioniren der Oxalate in salpetersaurer Lösung.

---

[1]) Compt. rend. 128, 178—181, 1098—1099. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 18, 305—311. — [3]) Journ. Chem. Soc. London 73, 951—985; 98, 918. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 409—417.

Reines Neodym bekommt man durch Combiniren der Methoden von Welsbach, Cleve und Muthmann-Rölig.

In einer weiteren Abhandlung beschreibt Scheele[1]) eine Reihe von Praseodymverbindungen.

Spectralanalytische Beobachtungen von Muthmann und Böhm machen die Einheitlichkeit des Praseodyms zweifelhaft.

H. C. Jones[2]) fand für die Atomgewichte von Praseodym und Neodym Werthe, die mit den von Brauner und Scheele gefundenen übereinstimmen, und von den Welsbach'schen abweichen:

	Welsbach	Brauner	Scheele	Jones
Atomgew. des Praseod.	143,6	140,95	140,4	140,45
Atomgew. des Neodyms	140,8	143,63	—	143,6

Zum Schlufs wäre noch die von Crookes[3]) gemachte Entdeckung eines neuen Elementes, des „Victoriums", zu erwähnen. Dieses Element kommt mit Yttrium zusammen vor. Das Oxyd ist von blafsbrauner Farbe und weniger stark basisch als Yttriumoxyd.

Wenn man für das Oxyd die Formel Vc_2O_3 annimmt, so wäre das Atomgewicht etwa 117.

Familie III, Nebengruppe: Ga, In, Tl.

Auch in diesem Jahre sind auf dem Gebiete dieser Gruppe keine Arbeiten erschienen.

Familie IV, Hauptgruppe: C, Si, Ti, Zr.

Die diesjährigen Arbeiten über die Chemie des Kohlenstoffs behandeln zum gröfsten Theile die Zersetzung von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd bei Gegenwart von Metalloxyden bezw. freiem Kohlenstoff.

O. Boudouard[4]) folgert aus einigen Versuchen über die Zersetzung des Kohlenoxyds bei Gegenwart von Eisenoxyd, dafs die Reaction der Zersetzung des Gases eine Function der Zeit ist und von der Menge des angewendeten Eisenoxyds abhängt. Versuche mit Nickel- und Kobaltoxyd ergaben ähnliche Resultate wie Eisenoxyd; nur ist hier für die totale Zersetzung eine kürzere Zeit nothwendig.

In einer weiteren Arbeit über die Zersetzung der Kohlensäure bei Gegenwart von Kohlenstoff zeigt Verf., dafs die Reaction ebenfalls in oben geschilderter Weise verläuft. Die Zersetzung des Kohlendioxyds ist bei 610° keine vollständige; die Grenze, 61 Proc. CO_2 und 39 Proc. CO, ist dieselbe, wie bei den Versuchen über Kohlenoxyd beobachtet.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 18, 352—364. — [2]) Ibid. 19, 339—341. — [3]) Proc. Roy. Soc. London 65, 237—243. — [4]) Compt. rend. 128, 98—101, 307—309, 824—825.

H. B. Dixon[1]) publicirte über die chemischen Vorgänge bei der Verbrennung von Kohle im Sauerstoffstrome; er fand, dafs bei 500° schon Kohlenoxyd gebildet wird, entgegen der jetzt verbreiteten Ansicht. Bei dieser Temperatur wird die Kohlensäure durch Kohle noch nicht reducirt und kann also das gebildete Kohlenoxyd nicht secundär entstanden sein.

Auch die Verbrennung von Schwefelkohlenstoff hat Dixon[2]) in den Bereich seiner Untersuchung gezogen. Die Phosphorescenzerscheinung bei dieser Reaction tritt bei etwa 230° auf. Bei 400° zersetzt sich reiner Schwefelkohlenstoff nicht. Durch heftigen Stofs explodirt ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Sauerstoff, am heftigsten bei Gegenwart der theoretischen Menge der Bestandtheile.

J. R. Mathews[3]) giebt eine tabellarische Uebersicht der Carbide, die er nach den bekannten Reactionen in verschiedene Gruppen eintheilt.

L. Staudenmeyer[4]) bringt zwei neue Abhandlungen über die Graphitsäure. Nachdem er früher schon eine relative bequeme Methode zur Darstellung der Graphitsäure angegeben, theilt er jetzt seine Erfahrungen über die Darstellung der Substanz in grofsen Quantitäten mit. Die beim Behandeln des Oxyds mit Alkalien entstehende, schlammartige Masse enthält keine eigentlichen Salze der Graphitsäure. Beim Erhitzen liefert die Graphitsäure unter Erglühen und Aufzischen Pyrographitsäure, welche Brodie und Berthellot bereits näher studirt haben. Erhitzt man Graphitsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 280°, so erhält man Hydrographitsäure (Berthellot).

Am bequemsten läfst sich Pyrographitsäure durch Erhitzen von Graphitsäure mit 2$^1/_2$ Thn. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser auf 180° erhalten; dabei findet Kohlendioxydentwickelung statt. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht neben Mellitsäure eine Reihe hellgefärbter Abkömmlinge.

Durch Chlor wird die Pyrographitsäure in grün oder gelb gefärbte Producte übergeführt, die mit Pseudographitsäure bezeichnet werden.

Aus den bis jetzt erhaltenen Resultaten scheint hervorzugehen, dafs die Graphitsäure sowie ihre oben erwähnten Abkömmlinge chinonartige Körper sind.

Silicium. Zur Darstellung von graphitartigem Silicium reducirt man nach F. Heyde[5]) am besten weifsen Sand mit

[1]) Proc. Chem. Soc. 15, 118—119; Journ. Chem. Soc. London 75, 630—639. — [2]) Proc. Chem. Soc. 15, 114. — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 647—650. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1394—1399, 2824—2834. — [5]) Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 663—665.

Magnesium und schmilzt das erhaltene Product mit Kryolith in einem Denvertiegel unter Zugabe eines wallnufsgrossen Stückes Aluminium. Behandelt man den erhaltenen Regulus mit Salzsäure, so bleibt das Silicium in besonders schönen Krystallen zurück.

E. Vigouroux[1]) stellte reines Siliciumchlorid durch Verbrennen von Silicium im Chlorstrome dar; letzteres war durch Reduction von Quarz mit Aluminium und Behandeln des Reductionsproductes mit Salzsäure und Königswasser erhalten worden. Die Einwirkung des Chlors beginnt bei Rothgluth.

Interessante Siliciumstickstoffverbindungen erhielt F. Lengfeld[2]) durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorsilicium in Benzollösung. Zuerst entsteht $Si(NH_2)_4$, welches leicht in Siliciumdiimid übergeht. Aethylamin lieferte $Si(NHC_2H_5)_4$, ein farbloses Oel, das durch Wasser zersetzt wird.

R. Meldrum[3]) glaubt durch Trocknen von wasserhaltiger Kieselsäure über Schwefelsäure eine Säure von der Zusammensetzung $3SiO_2 . H_2O$ erhalten zu haben.

H. N. Warren[4]) stellte die Silicide von W, Mo, Cr und Mn in reinem Zustande durch Zusammenschmelzen von reinem „Silicium“ mit den betreffenden Metallen dar; dieselben sind äufserst hart und schwer schmelzbar.

Titan. Zur Chemie des Titans haben in diesem Jahre E. Polidori, Melikoff und Pissarjewski und Blondell Beiträge geliefert.

Polidori[5]) beschreibt ein Hexahydrat des Titantrichlorids, welches er durch Elektrolyse einer 30proc. Titanchloridlösung und Behandeln der erhaltenen violetten Lösung mit Salzsäuregas darstellte. Das violett gefärbte Salz oxydirt sich an feuchter Luft rasch; die Lösung wirkt stark reducirend, Ammoniak fällt aus derselben einen schwarzen Niederschlag, der an der Luft blau wird.

Blondel[6]) bringt Mittheilungen über einige Verbindungen der Titansäure mit Schwefelsäure. Beim Erhitzen auf 120° im Rohre erhält er eine in salzsäurehaltigem Wasser lösliche Verbindung von der Zusammensetzung $2TiO_2 . 3SO_3 . 3H_2O$, welche bei 225° in TiO_2SO_3 übergeht. Durch Variiren der Verhältnisse von Titandioxyd und Schwefelsäure wurden noch Verbindungen von der Zusammensetzung $TiO_2 . SO_3 . 2H_2O$, $2TiO_2 . SO_3 . H_2O$, $7TiO_2 . 2SO_3H_2O$, $5TiO_2 . SO_3 5H_2O$ erhalten. Auch die Temperatur hat einen Einflufs bei der Bildung dieser salzartigen Verbindungen.

Eine verdünnte Lösung von Titansäure in Schwefelsäure scheidet oberhalb 175° wasserfreie, krystallisirte Titansäure aus.

---

[1]) Compt. rend. 129, 334—335. — [2]) Amer. Chem. Journ. 21, 531—537. — [3]) Chem. News 78, 235—236. — [4]) Ibid. 78, 318—319. — [5]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 19, 306—307. — [6]) Bull. soc. chim. 21, 262—264.

Versetzt man eine solche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniak, so fällt eine Verbindung von der Formel $2\,TiO_2 . 2\,SO_3 . (NH_4)_2O . 3\,H_2O$.

Melikoff und Pissarjewski[1]) bringen Ergänzungen zu einer früher schon veröffentlichten Abhandlung über Hyperborate und Hypertitanate.

Zirkon. J. M. Matthews[2]) publicirte Untersuchungen über das Chlorid, Bromid und Nitrid des Zirkons.

Die Darstellungsmethoden der Halogenide wurden im Zusammenhange mit Thorium und Blei kurz besprochen; mit Ammoniak liefern dieselben Additionsproducte; so entsteht mit einer Lösung von $ZrCl_4$ eine weifse Fällung von der Zusammensetzung: $ZrCl_4 . 8\,NH_3$, beim Ueberleiten über festes Tetrachlorid $ZrCl_4 . 2\,NH_3$ oder $ZrCl_4 . 4\,NH_3$. (Thorium und Blei verhalten sich ähnlich.) Auch Anilin, Pyridin, Chinolin und Naphtylamin reagiren mit Zirkontetrachlorid unter Bildung von solchen Additionsproducten; das Bromid verhält sich analog.

Die Darstellung eines Zirkonnitrids von der Zusammensetzung Zr_3N_8 gelingt durch Erhitzen von $ZrCl_4 . 8\,NH_3$ im Stickstoffstrom, während beim Erhitzen des Chlorides im Ammoniakgasstrom bei höherer Temperatur eine amorphe Substanz von der Formel Zr_2N_3 erhalten wurde.

Ueber Cer und Thor siehe oben unter seltene Erden.

Familie IV, Nebengruppe: Ge, Sn, Pb.

Zinn. F. H. van Leent[3]) hat gefunden, dafs Zinn bei Gegenwart von Eisen nach dem Abdampfen mit Salpetersäure ein wasserlösliches Product giebt; die unlösliche Metazinnsäure entsteht erst nach dem Entfernen des Ferrinitrates. Salpetersäure und Ferrinitrat bedingen die Löslichkeit. Aehnlich wirken übrigens andere Nitrate dreiwerthiger Metalle.

Blei. Ueber die gemischten Halogensalze des Bleies, Chlorobromide, Bromojodide u. s. w. liegen Studien vor von V. Thomas[4]), der solche Körper durch Einwirkung von Alkalihalogeniden auf Bleiverbindungen darstellte. In manchen Fällen dürfte es sich wohl um Mischkrystalle handeln; doch lassen sich einzelne Producte, wie das Chlorobromid, $3\,PbCl_2\,PbBr_2$, umkrystallisiren, ohne dafs die Zusammensetzung sich ändert. Jod kann in diesen Mischverbindungen direct durch Chlor oder Brom ersetzt werden.

---

[1]) Journ. russ. physik.-chem. Ges. 30, 693—701; C. 98 I, 1161, 1263. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 20, 815—839, 839—843, 843—846. — [3]) Mon. scient. 12 II, 866—868. — [4]) Compt. rend. 128, 1234—1236, 1329—1331; Bull. soc. chim. 21, 532—534.

Eine höhere Oxydationsstufe des Bleies, von saurem Charakter, hat G. Kassner[1]) durch Erhitzen von Calciumplumbat an der Luft erhalten. Dieses Pb_2O_5 zerfällt oberhalb 300°; Verf. schlägt für die Verbindung den Namen Perbleisäure vor.

Familie V, Hauptgruppe: N, P, As, Sb, Bi.

Stickstoff. Auch in diesem Jahre entfällt die gröfste Menge der Arbeiten auf die Chemie des Stickstoffs.

W. Ramsay[2]) zeigt an der Hand einer Zusammenstellung der von verschiedenen Autoren gefundenen Dichten von Luftstickstoff, reinem Stickstoff und Argon, dafs sich die Dichten des Argons und des Luftstickstoffs in Uebereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werthen berechnen lassen:

1 Liter wiegt nach	Leduc,	Raleigh,	Schlösing,	Kellas,	Ramsay
Luft	1,293 16	1,293 27			
O	1,429 20	1,429 52			
N	1,250 70	1,250 92			
Luft-N	1,257 00	1,257 18			
Argon	—	1,751 51	—	—	1,7186
Argon in Luft-N .	—	—	0,011 83	0,011 86	—

Aus den Werthen von Leduc und Schlösing einerseits, Raleigh, Kellas und Ramsay andererseits, berechnet Verfasser für Argon eine Dichte von 1,7828 bezw. 1,7791, für Luftstickstoff eine solche von 1,256 98 resp. 1,257 21.

Ueber anorganische Hydrazinsalze und die Darstellung von Stickstoffwasserstoffsäure berichtet R. Sabajeneff[3]). Das saure Hydrazindithionat ($N_2H_4H_2S_2O_6$), welches man aus Hydrazinsulfat und Baryumdithionat erhält, kann als ein Polymeres der Amidosulfonsäure aufgefafst werden.

Hydrazinamidosulfonate erhielt Verf. aus neutralem Hydrazinsulfat und Baryumamidosulfonat; das saure Salz konnte nicht erhalten werden. Aufserdem stellte er das noch nicht bekannte Hydrazinsubphosphat dar. Neutralisirt man eine Lösung von $N_2H_4H_4P_2O_6$ mit Ammoniak und concentrirt ohne zu erwärmen, so erhält man ein Doppelsalz von der Formel $N_2H_4 . NH_3 . H_4P_2O_6$.

In derselben Abhandlung berichten über Hydrazinsulfite A. Speransky und über Hydrazinnitrate E. Dengin. Am Schlufs beschreibt Sabanejeff noch eine einfache Darstellungsweise der Stickstoffwasserstoffsäure, deren Silbersalz er durch Erhitzen eines Gemisches von Hydrazinsulfat und Salpetersäure und Einleiten des entwickelten Gases in Silbernitratlösung erhielt.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 237, 409—426. — [2]) Chem. News 79, 13. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 20, 21—29.

Eine neue Bildungsweise der Stickstoffwasserstoffsäure beschreibt S. Tanatar[1]). Sie beruht auf der Einwirkung einer wässerigen Hydrazinlösung auf eine Lösung von Chlorstickstoff in Benzol bei Gegenwart von Natronlauge.

E. C. Franklin und C. A. Kraus[2]) ziehen interessante Parallelen zwischen flüssigem Ammoniak und Wasser; so bildet Ammoniak den Hydraten ähnliche Molekülverbindungen, es ist ein gutes Lösungsmittel für eine Reihe von Salzen und wirkt stark dissociirend. Die specifische Wärme des flüssigen Ammoniaks stimmt fast mit der des Wassers überein. Die Molekularassociation scheint ebenfalls der des Wassers zu entsprechen.

Fällungsreactionen von Salzlösungen in flüssigem Ammoniak durch Zusatz anderer Salze sind ebenfalls von den Verff. studirt worden.

D. Tommasi[3]) berichtet über hübsche Lichterscheinungen, die bei Einwirkung gewisser Ammoniumsalze auf geschmolzenes Kaliumnitrit beobachtet werden. So giebt ein Salmiakkrystall, auf geschmolzenes KNO_2 geworfen, ähnliche Erscheinungen wie Kalium mit Wasser. Bei Ammoniumsulfat ist das Phänomen noch intensiver. Gepulvertes, krystallisirtes Ammoniumnitrat bildet schön leuchtende Punkte, wenn es mit geschmolzenem Kaliumnitrit in Berührung kommt. Studien über die directe Umwandlung des Ammoniaks in Salpetersäure in flüssigen Medien durch Einflüsse von Fermenten ohne intermediär stattfindende Nitritbildung beschreibt E. Demoussi[4]) im Anschlufs an die Arbeiten von Vinogradsky.

W. Hentschel[5]) warnt vor dem längeren Arbeiten mit Chlorstickstoff, da dessen Dämpfe gefährliche Entzündungen der Schleimhäute verursachten.

Berthelot[6]) erhielt durch Einwirkung dunkler, elektrischer Entladungen auf ein Gemenge von Wasserstoff und Schwefelkohlenstoff eine feste, gelbgefärbte, harzige Masse von mercaptanähnlichem Geruche, von der Analysenformel: $C_2H_2S_4$. Aus Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxyd entsteht unter den gleichen Bedingungen ebenfalls ein gelber Körper, welcher ein Gemisch verschiedener Condensationsproducte der Componenten darstellt.

Ueber das Hydroxylamin und seine Verbindungen liegt eine ganze Reihe von Arbeiten vor.

Als Beitrag zur Bildungsweise des Hydroxylamins theilt A. Jouve[7]) mit, dafs man aus Wasserstoff und Stickoxyd, bei

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1399—1400. — [2]) Amer. Chem. Journ. 21, 8—14, 1—8. — [3]) Compt. rend. 128, 1107. — [4]) Ibid. 128, 566—569. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1878. — [6]) Compt. rend. 129, 133—136. — [7]) Ibid. 128, 435—437.

Gegenwart von Platinschwamm als Katalysator, unter Anwendung gewisser Vorsichtsmaſsregeln diese Base erhalten könne; doch entsteht gleichzeitig immer Wasser und Ammoniak. Die Ausbeute an Hydroxylamin beträgt nur 1 bis 2 Proc.

E. Wagner[1]) faſst das Hydroxylamin als Wasserstoffsuperoxyd, in welchem OH durch NH_2 ersetzt ist auf Grund der Aehnlichkeit, welche zwischen beiden Verbindungen existirt. Ueberhaupt weist er auf die Aehnlichkeit der Amido- und Hydroxylgruppe hin und stellt folgende Tabelle auf:

$NH_2.Cl$	entspr.	$HO.Cl$	$NH_2.NH_2$	entspr.	$HO.NH_2$
$NH_2.OH$	„	$HO-OH$	$NH_2.NO_2$	„	$HO.NO_2$
$NH_2.CH_3$	„	$HO-CH_3$		u. s. w.	

In diesen zwei Reihen zeigen die correspondirenden Glieder ähnliches Verhalten.

S. Tanatar[2]) schlieſst sich dieser Auffassung Wagner's an und erwähnt einige Reactionen, wo Hydroxylamin oxydirend wirkt; während J. W. Brühl[3]) sich gegen derartige Vergleiche ausspricht.

V. Kohlschütter und K. A. Hofmann[4]) publiciren über eine Reihe unorganischer Hydroxylaminverbindungen:

Von Hydroxylaminalkaliverbindungen der Uransäure erhielten sie: $UO_4(NH_4O)_2(NH_3)_2$ und $UO_4.(NH_4O)(NH_3OK) + 1H_2O$; das Natriumsalz hat dieselbe Zusammensetzung wie das Kaliumsalz. Läſst man die Mutterlauge längere Zeit stehen, so krystallisirt ein secundäres, in Wasser lösliches Salz aus $(UO_4(NH_3ONa)_2 + 6H_2O)$.

Mit Ammonmolybdat bei Gegenwart von Kaliumcarbonat bildet salzsaures Hydroxylamin die Verbindung $MoO_4H_2(NH_3O)_3(NH_2OK)$, aus welcher Ammoniak kein Hydroxylamin abspaltet; es liegt also hier eine complexe Verbindung des Hydroxylamins mit Molybdän vor.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Ammonmolybdat und salzsaures Hydroxylamin erhält man $MoO_3(NH_3O)_2.NH_3$ von der Constitution:

$$O = Mo\begin{matrix}\diagup (OH)_2 \\ \diagdown (NH_2O)_2\end{matrix}.NH_3.$$

Auf Grund obiger Thatsachen weisen Verff. auf die merkwürdige Analogie zwischen Hydroxylamin und Wasser hin, denn wie das Wasser, so vereinige auch das Hydroxylamin basische und saure Eigenschaften in sich. (Vergl. aber oben die Parallele zwischen Hydroxylamin und Wasserstoffsuperoxyd.)

Im Anschluſs an diese Arbeit von Kohlschütter und Hof-

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 721—729. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 241—244. — [3]) Ibid. 32, 507—508. — [4]) Liebig's Ann. 307, 314—332.

mann theilt R. Uhlenhut[1]) mit, dafs er aus einer Nickelsulfatlösung durch Versetzen mit wasserfreiem Hydroxylamin ein Salz mit 6 Krystall-Hydroxylamin bekommen habe ($NiSO_4 + 6NH_2OH$).

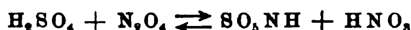
L. Vanino[2]) stellt rauchende Salpetersäure durch Einwirkung von Formaldehyd auf concentrirte Salpetersäure dar.

P. C. Freer und G. O. Higley[3]) machen weitere Mittheilungen über die Reduction der Salpetersäure durch Metalle, sowie bei der Elektrolyse. Sie kommen zu dem Schlufs, dafs zuerst immer Stickstoffdioxyd gebildet wird, welches erst durch secundäre Processe zu Stickoxyd reducirt wird; bei der Elektrolyse wurde beobachtet, dafs der Verlauf der Reaction in hohem Mafse vom Elektrodenmaterial beeinflufst wird.

Nach Versuchen von H. B. Dixon und J. D. Peterkin[4]) beobachtet man beim Mischen von Stickstoffoxyd, Stickstoffdioxyd und indifferenten Gasen bei 27° eine anormale Expansion, woraus zu schliefsen ist, dafs NO_2 und NO auch in gasförmigem Zustande, wenigstens theilweise, zu N_2O_3 mit einander verbunden sind. Beim Erwärmen findet, wie zu erwarten, Dissociation statt.

E. Divers und G. Haga[5]) beschreiben eine Methode zur Darstellung von Silberhyponitrit aus Alkalinitriten, die auf der Zersetzung von Oxyamidosulfonat durch concentrirte Kalilauge beruht. Die Ausbeute beträgt 80 Proc.

Ueber die für die Schwefelsäurefabrikation so aufserordentlich wichtige Reaction von concentrirter Schwefelsäure mit Stickstofftetroxyd hat G. Lunge in Gemeinschaft mit E. Weintraub[6]) eine ausführliche Experimentalarbeit ausgeführt, durch welche, wie es scheint, dieser viel besprochene Vorgang endgültig aufgeklärt wird. Die Reaction ist nämlich nach der Gleichung



$$H_2SO_4 + N_2O_4 \rightleftarrows SO_5NH + HNO_3$$

eine umkehrbare, und eine Lösung von Stickstofftetroxyd in concentrirter Schwefelsäure enthält alle vier Substanzen obiger Gleichung. Der Gleichgewichtszustand wird verändert durch Zusatz von Salpetersäure, welche, wenn sie im Ueberschufs vorhanden ist, Rückbildung von Schwefelsäure und Stickdioxyd aus der Nitrosylschwefelsäure bewirkt. Je mehr Wasser die Schwefelsäure enthält, um so weniger Nitrosylschwefelsäure wird gebildet, um so reicher ist also die Lösung aus freiem N_2O_4. Ist die Menge der Schwefelsäure im Verhältnifs zu derjenigen der Stickstoffverbindungen eine sehr grofse, so überwiegt die Nitrosylschwefelsäure; dies ist der Fall in den Bleikammern, wie Lunge schon früher gezeigt hat. Auch

[1]) Liebig's Ann. 307, 332—334. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1392—1393. — [3]) Amer. Chem. Journ. 21, 377—392. — [4]) Proc. Chem. Soc. 15, 115—118. — [5]) Ibid. 1898/99, Nr. 199, p. 220—221. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 393 und 417.

bei der Absorption der nitrosen Gase durch concentrirte Schwefelsäure zum Zwecke der Analyse entsteht fast ausschliefslich Nitrosylschwefelsäure.

Sehr interessante Schlüsse ziehen die Verff. aus ihren Untersuchungen auch in Bezug auf das Verhalten der Salpetersäure gegen Reductionsmittel. Verdünnte Salpetersäure liefert bekanntlich N_2O_3, concentrirte dagegen NO_2, was sich aus der Gleichung



$$HNO_3 + HNO_2 \rightleftarrows N_2O_4 + H_2O$$

ergiebt; Gegenwart von Wasser wirkt verzögernd auf die Oxydation der salpetrigen Säure. Rauchende Salpetersäure enthält daher fast ausschliefslich Stickstofftetroxyd.

Phosphor. Ueber die allotropen Modificationen des Phosphors theilt D. L. Chapman[1]) Folgendes mit: „Metallischer“ und rother Phosphor sind identisch. Die angeblich höhere Dampfdichte einiger Varietäten des rothen Phosphors rührt von Verunreinigungen her.

L. Ferrand[2]) beschreibt zwei Reihen zum gröfsten Theil schön krystallisirter Schwefelphosphorverbindungen, welche er nach der Friedel'schen Methode durch Erhitzen der Componenten im Rohre erhalten hat. In die erste Reihe stellt er die Thiophosphite von der allgemeinen Formel: PS_3Me_3, und zwar erhielt er: PS_3Cu_3, $(PS_3)_2Fe_3$, PS_3Ag_3, $(PS_3)_2Cr_3'$, $(PS_3)_2Zn_3$ $(PS_3)_2Hg_3$ und $(PS_3)_2Al_3$; in die zweite Reihe die Thiopyrophosphate von der allgemeinen Formel: $P_2S_7Me_4$; davon stellte er her das Cu-, Fe-, Ag-, Ni-, Cr-, Zn-, Cd-, Hg-, Al- und Pb-salz.

Aufserdem erhielt Verf. noch merkwürdige Salze, die sich, wie es scheint, von einer Säure H_4PS_3 ableiten, nämlich PS_3Cu_4, PS_3Fe_2, PS_3Ag_4 PS_3Ni_2. Der Unterphosphorsäure entspricht eine Thiosäure, von der die Salze $P_2S_6Ni_2$, $P_2S_6Zn_2$, $P_2S_6Cd_2$ und $P_2S_6Cr_2$ sich ableiten, welche ebenfalls nach obiger Methode erhalten wurden.

J. H. Kastle und W. A. Beatty[3]) bewiesen calorimetrisch, dafs die gelben Bromphosphorverbindungen, welche in organischen Flüssigkeiten mit rothgelber Farbe sich lösen, dabei theilweise unter Abscheidung von Brom zerfallen.

Die von Goldschmidt und Reinitzer behauptete Existenz des Phosphorsuboxydes P_4O wird von D. L. Chapmann und F. A. Lidbury[4]) in Abrede gestellt; bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid (oder weifsem Phosphor) auf Zink, Magnesium oder Aluminium bei 100° konnten sie nur die Bildung von unreinem, rothem Phosphor constatiren.

---

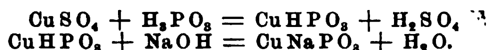
[1]) Proc. Chem. Soc. 15, 102. — [2]) Ann. chim. 14, 388—432. — [3]) Amer. Chem. Journ. 21, 392—398. — [4]) Journ. Chem. Soc. 75, 973—978.

Dagegen beschreiben A. Michaelis und M. Pitsch[1]) ein Phosphorsuboxyd, welches sie durch Einwirkung von alkoholischer Alkalilauge auf fein vertheilten, gelben Phosphor und Versetzen mit Salzsäure als grünlich gelben Niederschlag erhalten haben; P_4O wird von wässerigem, alkoholischem Alkali mit dunkelrother Farbe aufgenommen; beim Erwärmen entwickelt sich PH_3 und H, während unterphosphorige Säure in Lösung geht.

H. N. Stokes[2]), der schon früher die Tri- und Tetrametaphosphimsäure aus den zugehörigen Chlornitriden dargestellt hatte, beschreibt jetzt die Penta-, Hexa- und Heptametaphosphimsäure und ihre Salze. Die Heptasäure konnte er aus dem zugehörigen Chlornitrid nicht isoliren.

Die Metaphosphimsäuren sind als Laktame von Imidophosphorsäureamiden anzusehen, die Tetrasäure ist die beständigste, was der Verf. durch Anwendung der bekannten Baeyer'schen Spannungstheorie auf seine Formeln zu erklären sucht.

L. Vanino[3]) hat beobachtet, dafs fast alle Schwermetallsalzlösungen nach dem Versetzen mit phosphoriger Säure auf Zugabe von Natronlauge im Ueberschufs keinen Niederschlag mehr geben, und erklärt diese Thatsache durch Bildung von löslichen Doppelsalzen im Sinne folgender Gleichung:



$$CuSO_4 + H_3PO_3 = CuHPO_3 + H_2SO_4$$
$$CuHPO_3 + NaOH = CuNaPO_3 + H_2O.$$

A. Gawalowski[4]) beschreibt eine neue Methode zur Darstellung von gefälltem Calciumtriphosphat aus Thomasmehl oder natürlichen Phosphoriten, die sich zum Grofsbetrieb eignet.

Arsen. A. P. Saunders[5]) beschreibt eine Vereinfachung der Janowski'schen Methode zur Darstellung von Arsenwasserstoff. Er stellt durch Erwärmen von Arsenik mit Natrium im Rohr bei beginnender Rothgluth Arsennatrium her und zersetzt dieses mit Salz- oder Schwefelsäure. Bei der Darstellung von Arsennatrium mufs Arsenik im Ueberschufs vorhanden sein.

Die Darstellung und Eigenschaften der Arsenide des Sr, Ba und Li beschreibt P. Lebeau[6]). Durch Reduction des Arsenates mittelst Kohle im elektrischen Ofen erhält man das Strontiumarsenid (As_2Sr_3) als tief dunkel rothbraune Masse von krystallinischem Bruch; ähnlich sieht Baryumarsenid und Lithiumarsenid ($AsLi_3$) aus. Diese Arsenide enthalten fast immer kleine Mengen Carbid und Kohlenstoff, von der Darstellung herrührend.

C. Hugot[7]) erhält durch Einwirkung von Kaliumammonium

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 337—339. — [2]) Amer. Chem. Journ. 20, 740—760. — [3]) Pharm. Centralbl. 40, 637—668. — [4]) Oesterr. Chem.-Ztg. 2, 412. — [5]) Chem. News 79, 66—67. — [6]) Compt. rend. 129, 47—50. — [7]) Ibid. 129, 603—605.

m Ueberschufs auf Arsen eine ziegelrothe Verbindung von der Zusammensetzung $K_3As . NH_3$, welche beim Erhitzen auf 300° im Vacuum unter Ammoniakabgabe in schwarzes AsK_3 übergeht. Ist bei der Reaction Arsen im Ueberschufs vorhanden, so resultirt orangefarbenes $As_4K_2 . NH_3$, welches bei etwa 300° ebenfalls Ammoniak abgiebt.

Arsentrioxyd (ebenso auch Antimon- und Wismuthoxyd) reagiren nach G. Goldo und E. Serra[1]) mit Chlorschwefel ausschliefslich im Sinne der Gleichung



$$2 As_2O_3 + 6 S_2Cl_2 = 4 AsCl_3 + 3 SO_2 + 9 S.$$

L. W. Mac Cay[2]) theilt zur Chemie der Sulfoxyarsensäure Folgendes mit: As_2S_5 reagirt mit Alkalilaugen nach der Gleichung:



$$As_2S_5 + 6 NaOH = Na_3AsO_4 + Na_3AsO_3S + 3 H_2O.$$

Bildung von Arsensäure (nach Angabe von Berzelius) konnte Verf. nie nachweisen. Aus obigem Gemisch konnte die Sulfoxyarsensäure mit Chlorstrontium gefällt werden, aus dem Filtrat als Baryumsalz die Disulfoxyarsensäure, welche durch Soda in das Natriumsalz übergeführt wurde. ($Na_3AsO_2S_2 + 10 H_2O$.)

Auch durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure kann man Sulfoxyarsensäure erhalten, speciell das Natriumsalz von der Formel: $Na_3AsO_3S + 12 H_2O$ wurde untersucht. Lösungen von freier Sulfoxyarsensäure erhält man am besten aus dem Baryumsalz durch Zufügen der berechneten Menge Schwefelsäure.

Antimon. Einige Beobachtungen über Sb_2S_5 theilt O. Klenker[3]) mit: Fällt man fünfwerthiges Antimon mit Schwefelwasserstoff, gleichgültig aus welcher Lösung oder bei welcher Temperatur, so erhält man braune, rothe oder orange Niederschläge von nichthomogener Zusammensetzung, Gemische von Trisulfid, Pentasulfid und Schwefel. Antimonpentasulfid eignet sich also in keiner Weise zur quantitativen Bestimmung des Antimons. Durch Einwirkung von Silbernitratlösung auf Lösungen von Kaliumsulfantimonit erhält Pouget[4]) zwei Verbindungen: Ag_3SbS_3 und KAg_2SbS_3; wie das Silbernitrat verhalten sich Zink-, Mangan- und Bleisalzlösungen; aus concentrirten K_3SbS_3 im Ueberschufs enthaltenden Lösungen fallen die jeweiligen Doppelsalze. Auch Eisen-, Nickel- und Kobaltsalze verhalten sich ähnlich, während Kupfersalze, ebenso die Quecksilbersalze, reducirt werden, letztere bis zu metallischem Quecksilber.

M. C. Harding[5]) hat sehr eingehende Versuche über das Verhalten von Schwermetallsalzen zu alkalischen Antimonoxydlösungen angestellt.

---

[1]) Gazz. chim. 29, II, 355. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2471—2474. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. 59, 353—433. — [4]) Compt. rend. 129, 103—104. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 20, 235—239.

Platinchloridchlorwasserstoffsäure, Goldoxydulsalze und Quecksilbersalze geben Fällungen der betreffenden Metalloxydule, denen meist Antimonoxyd beigemengt ist.

Eine verdünnte, wässerige Kupfersulfatlösung erzeugt eine Fällung von $CuSb_2O_4$, bestehend aus hellgrünen, in Salzsäure und Weinsäure löslichen Krystallen. Verdünnte Eisenchloridlösung liefert nach eintägigem Stehen einen röthlich gefärbten Niederschlag von geringer Beständigkeit. Zinnchlorür scheidet beim Erwärmen weifses Stannohydroxyd ab, welches sich sofort wieder löst und einem grauschwarzen Niederschlage Platz macht, der aus freiem Antimon und geringen Mengen von Zinn besteht. Unter bestimmten Bedingungen kann man schöne, glänzende Antimonspiegel erhalten.

J. B. Senderenz[1]) beschrieb eine neue, lösliche Antimonsäure und ihre Salze. Versetzt man Antimonchlorür mit dem doppelten Volumen concentrirter Salpetersäure und läfst die so erhaltene röthe, klare, ziemlich dicke Flüssigkeit an feuchter Luft stehen, oder verdünnt sie mit Wasser, so fällt ein Niederschlag von der Formel: $Sb_2O_5 . 6H_2O$, der über concentrirter Schwefelsäure 3 Mol. Wasser unter Bildung von Orthoantimonsäure verliert. Bei 100 bis 200° geht wieder 1 Mol. Wasser fort unter Bildung von „Pyroantimonsäure"; bei 300° erhält man die Metasäure $Sb_2O_5H_2O$, welche bei 400° in gelbes, beim Erhitzen dunkel werdendes Antimonsäureanhydrid, Sb_2O_5, übergeht. Bei Rothgluth geht dieses unter Sauerstoffabgabe in Sb_2O_4 über.

Das lufttrockene Antimonsäurehexahydrat ist unlöslich, frisch gefällt löst es sich dagegen nach recht langem Auswaschen in Wasser zu einer Colloidlösung, die bis zu 2,2 Proc. Sb_2O_5 enthalten kann.

Aus dieser colloidalen Lösung fällen Mineralsäuren wieder Hydrate der Antimonsäure aus; beim Stehenlassen bildet sich ein Niederschlag von der Formel $Sb_2O_5 4H_2O$. Titration mit Laugen und Barytwasser unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator ergaben, dafs Metasäure, $HSbO_3$, in der Flüssigkeit enthalten ist. Dies wird bestätigt durch die Zusammensetzung der Schwermetallsalze, die durch Fällung der Lösung mit den betreffenden Acetatlösungen entstehen und welche zum gröfsten Theil die allgemeine Formel $MeSb_2O_6 + 5H_2O$ besitzen. Auf die etwas weit gehenden Schlüsse, betreffend die Existenz verschiedener Hydrate, die der Verf. aus der Beständigkeit der Salze zieht, sei hier nur hingewiesen.

Wismuth. L. Vanino[2]) erhielt colloidal gelöstes Wismuth durch Auflösen von Wismuthtartrat in Weinsäure und Kalilauge,

[1]) Bull. soc. chim. 21, 47—58. — [2]) Pharm. Centralbl. 40, 276.

Verdünnen mit Wasser und Versetzen mit einer alkalischen Stannolösung. Das Präparat löst sich in Wasser mit brauner Farbe und verhält sich gegen den elektrischen Strom wie colloidale Goldlösung; es ist nur kurze Zeit beständig.

Einer Abhandlung von Schneider gegenüber, betreffend die Existenz des Wismuthoxyduls, BiO, bleiben Vanino und Treubert bei der Ansicht, dafs die bekannte, durch alkalische Stannolösungen in Wismuthlösungen entstehende schwarze Fällung lediglich ein Gemenge von Metall und Oxyd ist [1]).

Von Chr. Deichler[2]) liegt eine längere Abhandlung vor über die Chemie der Wismuthsäure. Derselbe behandelte eine Suspension von Wismuthoxyd in Kalilauge mit Chlor und erhielt dabei zuerst ein Gemenge von Tetroxyd und Trioxyd, aus dem sich durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure das Tetroxyd isoliren liefs. Nach Digeriren mit concentrirter Salpetersäure blieb $Bi_2O_4 . 2H_2O$. Unter bestimmten Bedingungen kann man indessen auch durch Einleiten von Chlor Kaliumbismutat, $KBiO_3$, erhalten, das durch heifse, concentrirte Salpetersäure in scharlachrothe Wismuthsäure übergeführt wird. Läfst man die Salpetersäure zu lange einwirken, so wird wieder $Bi_2O_4 . 2H_2O$ gebildet. Auch auf elektrolytischem Wege wurde aus einer Suspension von Bi_2O_3 in Kalilauge bei Gegenwart von Chlorkalium Kaliumbismutat erhalten. Aus dem auf diese Weise dargestellten Salze erhielt Verf. durch Behandeln mit Salpetersäure fast reine Wismuthsäure. Erhitzt man das Salz höher als 120°, so wird es zunächst schwarz, dann heller, bis bei etwa 300° ein gelblichweifser, sehr hygroskopischer Körper von der Zusammensetzung $Bi_2O_3 . K_2O$ zurückbleibt. Beim Erwärmen freier Wismuthsäure geht die Farbe unter Abgabe von Sauerstoff und Wasser durch Braun und Schwarz in Ziegelroth über. Oberhalb 300° nimmt das ziegelrothe Trioxyd seine gewöhnliche Farbe wieder an; man hat es also hier mit einer nur bei niederen Temperaturen beständigen allotropischen Modification zu thun.

Auch Persulfat wirkt auf eine Suspension von Wismuthoxyd in Kalilauge ein; es entsteht ein braunes, nicht einheitliches Product, das beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure wiederum Tetroxyd liefert.

Nach einer Mittheilung von R. F. Weinland und O. Lauenstein[3]) existirt in flufssaurer Lösung ein höheres Wismuthfluorid; doch ist dasselbe nicht zu isoliren. Wismuthsäure löst sich nämlich in sehr concentrirter Flufssäure farblos auf und läfst sich mit Wasser oder Aether unverändert wieder abscheiden. Wie die Wismuthsäure verhält sich auch ihr Kaliumsalz.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1072—1081. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 20, 81—120. — [3]) Ibid. 20, 46—49.

Familie V, Nebengruppe: V, Nb, Ta.

Vanadium. Nach Sh. Cowper-Coles[1]) erhält man metallisches Vanadium durch Elektrolyse einer salzsauren Lösung des Pentoxydes, die man am besten durch Ansäuern einer Natriumvanadatlösung herstellt. Das Metall entsteht in zusammenhängender, glänzender Schicht auf der Platinkathode; als Anode wird Kohle verwendet.

A. Piccini[2]) erhielt durch Elektrolyse einer schwefelsauren Lösung von Vanadinsäureanhydrid eine violettblaue Flüssigkeit, die im Vacuum über Schwefelsäure Krystalle von der Zusammensetzung $VdSO_4 . 7 H_2O$ absetzte. Bei Gegenwart von Ammonsulfat in bestimmter Menge entstand auf dieselbe Weise ein Doppelsalz von der Formel: $VdSO_4 . (NH_4)_2SO_4 + 6 H_2O$; auch das Kalidoppelsalz kann so dargestellt werden. Diese Salze lösen sich in Wasser je nach der Concentration mit gelber bis braungelber Farbe. Die Lösungen absorbiren begierig Sauerstoff.

A. Piccini und N. Brizzi[3]) erhielten Vanadintrichlorid, $VdCl_3 + 6 H_2O$, durch elektrolytische Reduction einer Lösung von Vanadinsäureanhydrid in concentrirter Salzsäure. Die Flüssigkeit färbt sich dabei grün; beim Abkühlen und Sättigen mit Salzsäure liefert sie Krystalle, die an der Luft zu einer braungelben Flüssigkeit zerfliefsen; auf Salzsäurezusatz wird die Farbe der Lösung wieder grün. Dieses Trichlorid, das mit 6 Mol. Wasser krystallisirt, hat energisch reducirende Eigenschaften. Silbernitratlösung wird unter Bildung eines Gemisches von Chlorsilber und Silber gefällt; beim Erhitzen auf 100° zersetzt sich das Salz. Das entsprechende Bromid und Jodid ist auf analoge Weise zu erhalten, beide Körper sind dem Chlorid sehr ähnlich.

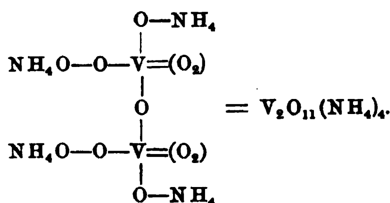
Reducirt man eine oxalsaure Lösung von Vanadinsäure durch Elektrolyse und fügt zu der braunen Flüssigkeit Ammonoxalat und etwas Wasser, so erhält man beim Erwärmen auf dem Wasserbade unter Ammoniakentwickelung eine smaragdgrüne Lösung, aus welcher sich beim Eindampfen im Vacuum eine Verbindung von der Zusammensetzung: $Vd(C_2O_4)_3(NH_4)_3 + 3 H_2O$ abscheidet. Auch dieses Oxalat besitzt stark reducirende Eigenschaften; das Kaliumdoppelsalz erhält man auf dieselbe Weise.

Die beschriebenen Vanadinsalze sind wirkliche Doppelsalze, während die entsprechenden Chromverbindungen bekanntlich Salze complexer Säuren sind.

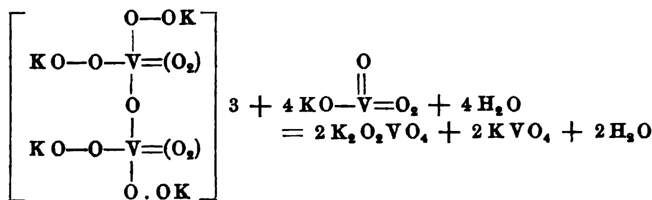
P. Melikoff und L. Pissarjewski[4]) beschreiben eine Pyro-

[1]) Inst. of Mining and Metallurgy; Chem. News 79, 147—148. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 204—207. — [3]) Ibid. 19, 394—404. — [4]) Ibid. 19, 405—416.

pervanadinsäure und verschiedene Salze derselben. Das Ammoniumsalz entsteht durch Eintragen von verdünntem Ammoniak in eine Lösung von Ammoniummetavanadat in verdünntem Wasserstoffsuperoxyd bis zur Gelbfärbung. Das Salz wird durch Alkohol aus der Lösung abgeschieden, es ist von gelber Farbe und zersetzt sich nach einigen Stunden unter Sauerstoffverlust. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt ozonhaltigen Sauerstoff, verdünnte Schwefelsäure Wasserstoffsuperoxyd. Die Analyse ergab die Formel: $(NH_4)_4V_2O_{11}$; die Constitution ist folgende:

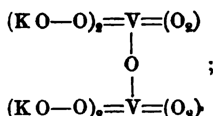


Das Kaliumsalz ist complicirter zusammengesetzt und hat folgende Constitution:



zusammengezogen: $K_{16}V_{10}O_{52}$.

Dasselbe wird wie das Ammoniumsalz erhalten und ist ebenfalls sehr unbeständig. Aus einer stark alkalischen und viel Wasserstoffsuperoxyd enthaltenden Lösung dieses Salzes fällt Alkohol bei 0° einen einfacheren Körper von der Formel:



hier sind alle Wasserstoffatome der OH-Gruppe durch [KO] ersetzt.

Oberhalb 0° entsteht ein Salz von etwas kleinerem Sauerstoffgehalte.

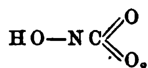
Im Anschluſs an diese Untersuchungen erörtern die Verff. noch die Existenzmöglichkeit einer Orthopervanadinsäure, die nur unter 0° beständig ist. Alle Pervanadate enthalten, wie man sieht, den Sauerstoff in der „Ozoform“.

A. Cioci[1]) berichtet über Sulfocyandoppelsalze des Vanadins mit Alkalimetallen. Das Kaliumsalz $Vd(SCN)_3 . 3KSCN . 4H_2O$ wurde erhalten durch Reduction einer Lösung von Vanadinsäure in Schwefelsäure auf elektrolytischem Wege und Eindampfen der grünen Lösung mit der berechneten Menge Rhodankalium.

Das so erhaltene Product besteht aus rothen Krystallen mit wechselnden Oberflächenfarben; die wässerige Lösung ist anfangs braunroth, wird aber nach einiger Zeit grün. Ammoniak, Alkalihydroxyd und Schwefelammonium fällen $Vd(OH)_3$. Mit Kupfersulfat fällt ein schwarzer, mit Mercuronitrat ein grauer Niederschlag, welche sich beide bald weifs färben. Auf Zusatz von Silberlösung entsteht ein rothbrauner Niederschlag, der durch Violett in Grau übergeht und mit Ammoniak schwarz wird.

Darstellung und Verhalten des dunkelgrünen Ammoniumsalzes $(Vd(SSN)_3 . 3NH_4SCN . 4H_2O)$ ist dem Kaliumsalz analog. Das reine hygroskopische Natriumsalz von der Zusammensetzung: $Vd(SCN)_3 . 3NaSCN . 12H_2O$ erhält man auf dieselbe Weise. Es ist dem von Roesler beschriebenen Natriumchromsulfocyanat, auch was den Wassergehalt anlangt, analog; denn letzteres krystallisirt, wie Verf. nachgewiesen, nicht mit 7, sondern ebenfalls mit 12 Aequ. Zwischen der Chrom- und Vanadinverbindung existirt nur der Unterschied, dafs erstere sich in wässeriger Lösung wie ein complexes Salz, letztere wie ein Doppelsalz verhält.

Niob. Ueber die Chemie der Ueberniob- und Uebertantalsäure und ihre Salze liegen Mittheilungen vor von P. Melikoff und L. Pissarjewski[2]). Die Ueberniobsäure, $NbO_4H + nH_2O$, entsteht beim Behandeln des Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt ozonhaltigen Sauerstoff. Die Ueberniobsäure hat folgende Constitution:



Das Kaliumsalz hat die Formel: $K_4NC_2O_{11} + 3Aq$. Es wurde erhalten durch Versetzen einer concentrirten wässerigen Lösung von Kaliumniobat mit Wasserstoffsuperoxyd und Fällen mit Alkohol. Die wässerige Lösung des Salzes ist unbeständig. Die Constitution der Ueberniobsäure und ihrer Salze ist analog derjenigen der Uebervanadinsäure.

Tantal. Uebertantalsäure, $HTaO_4 + nH_2O$, und ihre Salze gleichen in Darstellung und Eigenschaften der Ueberniobsäure.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 308—317. — [2]) Ibid. 20, 340—351.

Familie VI, Hauptgruppe: O, S, Se, Te.

Aus dem Verhältnifs der Dichten von Wasserstoff, Sauerstoff und Knallgas, sowie der bei letzterem beobachteten Druckvermehrung von 0,19 mm Hg berechnet A. Leduc[1]) das Verhältnifs der Atomgewichte beider Elemente zu 15,878, was sehr genau mit dem gewichtsanalytisch gefundenen Werthe 15,88 übereinstimmt.

Ueber Dichte und Molekulargewicht des Ozons liegen Arbeiten vor von Ladenburg, Groeger und Staedel.

A. Ladenburg[2]) berechnet die Dichte des Ozons neuerdings zu 1,469. Einer Beanstandung dieser Zahl von W. Staedel und M. Groeger[3]) gegenüber erhält er seine Berechnung aufrecht.

In einer Reihe von Arbeiten über Activirung des Sauerstoffs weisen C. Engler und J. Weifsberg[4]) im Anschlufs an die Resultate früherer Beobachtungen nach, dafs der „activirte“ Sauerstoff des Terpentinöls chemisch gebunden, aber leicht abspaltbar ist; es wird der Nachweis gebracht, dafs keine Lösungen, weder von Ozonmolekeln, noch von Sauerstoffatomen, noch auch von Wasserstoffsuperoxyd vorliegen.

In einer anderen Abhandlung von denselben Autoren wird auch die activirende Wirkung des Triäthylphosphins auf Zwischenbildung eines Superoxyds zurückgeführt.

Nach einer Berechnung von G. Stoney[5]) beträgt die Menge des über 1 qcm Erdoberfläche vertheilten Sauerstoffs 234,5 g; dieselbe Menge Sauerstoff ist in einer 264 cm tiefen Wasserschicht und in einer noch weniger tiefen Schicht der festen Erdoberfläche enthalten. Die Sauerstoffmenge in der festen Erdrinde ist annähernd zehntausendmal so grofs als die Sauerstoffmenge in der Atmosphäre.

Schwefel. F. W. Küster[6]) fand, im Gegensatz zu Gernez, dafs die beim Erhitzen des Schwefels über den Schmelzpunkt (auf 141 bis 440°) entstehende, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modification immer in derselben Menge sich bildet, unabhängig von der Dauer des Erhitzens und der dabei angewendeten Temperatur.

S. D. Gloss[7]) bestimmte das Molekulargewicht von drei Schwefelmodificationen in Naphtalin und Phosphor nach der Gefrierpunktsmethode und fand annähernd dieselben Werthe, 271 bis 293. Die Lösungen der verschiedenen Modificationen sind demnach identisch, was vorauszusehen war.

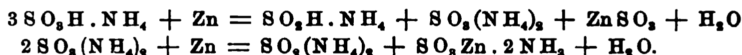
---

[1]) Compt. rend. 128, 1158—1159. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2830—2831; 32, 221—222. — [3]) Ibid. 31, 3143—3144, 3174—3176. — [4]) Ibid. 31, 3046—3055, 3055—3059. — [5]) Philos. Mag. 47, 565—566. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 18, 365—370. — [7]) The Journ. of phys. Chem. 2, 421—426.

H. T. Barnes[1]) berechnet das Molekulargewicht des in Schwefelkohlenstoff gelösten Schwefels zu 128, und glaubt daraus schliefsen zu müssen, dafs die Molekulargröfse keineswegs S_9, sondern S_4 oder ein Multiplum davon ist.

Von A. Mourlot[2]) liegen Untersuchungen vor über die Metallsulfide, welche er durch Reduction der Sulfate im elektrischen Ofen darstellte. Vom Lithium, den Erdalkalimetallen, und vom Magnesium wurden so die Schwefelverbindungen in krystallisirter Form erhalten. Aus den Versuchen mit Schwermetallen ergab sich, dafs von den dimorphen Sulfiden des Zinks, Cadmiums, Mangans, Bleies und Antimons die stabileren Formen wirklich durch den Würtzit, Greenockit, Alabandin, Galenit und Stilbit repräsentirt werden.

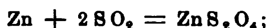
Nach M. Prud'homme[3]) erhält man durch Behandeln einer mit Ammoniak gesättigten Ammoniumsulfitlösung mit Zink unter Kühlen mit Wasser einen weifsen Niederschlag von der Zusammensetzung $ZnSO_3 . 2NH_3$, während Ammoniumhydrosulfit $(NH_4)_2SO_2$ in Lösung geht. Behandelt man saures Ammoniumsulfid mit Zink behufs Darstellung von Ammoniumdihydrosulfit, so finden folgende Reactionen statt:



$$3SO_3H.NH_4 + Zn = SO_2H.NH_4 + SO_3(NH_4)_2 + ZnSO_3 + H_2O$$
$$2SO_3(NH_4)_2 + Zn = SO_2(NH_4)_2 + SO_3Zn.2NH_3 + H_2O.$$

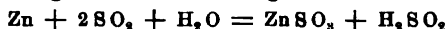
Es entsteht also ein Gemenge von primärem und secundärem Salz.

Ebenfalls zur Chemie der hydroschwefligen Säure berichtet A. Nabl[4]), dafs die Bildung im Sinne der von Bernthsen aufgestellten Gleichung stattfinde:



$$Zn + 2SO_2 = ZnS_2O_4;$$

die Schützenberger'sche Gleichung:



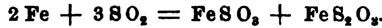
$$Zn + 2SO_2 + H_2O = ZnSO_3 + H_2SO_2$$

also zu verwerfen sei.

A. Lange[5]) publicirt zwei Arbeiten über einige Eigenschaften der verflüssigten, schwefligen Säure: 1. In tabellarischer Anordnung giebt er seine Messungen über Dichte, Volumänderung und mittlere Ausdehnungscoëfficienten des Schwefeldioxydes bei Temperaturen von -50 bis $+100^0$; ferner wurden die Compressionscoëfficienten bei verschiedenen Temperaturen und Drucken bestimmt. Zum Schlufs wird noch über die chemische Einwirkung des Schwefeldioxydes auf Eisen berichtet, es hat sich ergeben, dafs reine, absolut wasserfreie, schweflige Säure das Eisen bei Temperaturen bis 100^0 nur ganz wenig angreift, bei geringem

[1]) The Journ. of phys. Chem. 3, 156—159. — [2]) Ann. chim. 17, 510—574. — [3]) Bull. soc. chim. 21, 326—328. — [4]) Monatsh. f. Chem. 20, 679—684. — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 300—305.

Wassergehalte aber schon ziemlich bedeutend auf dasselbe einwirkt im Sinne der Gleichung:



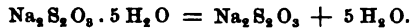
$$2\,Fe + 3\,SO_2 = FeSO_3 + FeS_2O_3.$$

Daraus folgt für den Betrieb von Eismaschinen nach dem Schwefeldioxydsystem, dafs nur völlig wasserfreies Schwefeldioxyd anzuwenden ist.

J. Krutwig und A. Dernoncourt[1]) haben ihre Studien über die Bildung von Natriumsulfat aus Kochsalz, Schwefeldioxyd und Luft bei Gegenwart von Metalloxyden, die als Sauerstoffüberträger dienen, fortgesetzt. Sie wandten Eisenoxyd und Kupferoxyd an und fanden durch eine Reihe von Versuchen, dafs Fe_2O_3 ein viel weniger guter Sauerstoffüberträger ist, als Kupferoxyd. Die höchste Ausbeute an Natriumsulfat erzielten sie in beiden Fällen bei circa 500°.

Untersuchungen von R. H. Adie[2]) zeigen, dafs Schwefelsäure mit den meisten Elementen schweflige Säure und Wasserstoff entwickelt und dafs die jeweilige Zersetzungstemperatur in umgekehrtem Verhältnifs der Atomgewichte steht.

F. W. Küster und A. Thiel[3]) fanden, dafs beim Schmelzen von krystallisirtem Natriumthiosulfat Zerfall in die Componenten eintritt:



$$Na_2S_2O_3 . 5\,H_2O = Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O.$$

R. W. Tunnel und E. F. Smith[4]) versuchten aus einem Gemenge von Sulfaten, Selenaten und Telluraten die Selensäure und die Tellursäure mit Salzsäuregas von der Schwefelsäure zu trennen, doch wurden immer wechselnde Mengen von Schwefelsäure mit ausgetrieben. Auch beim Erhitzen eines reinen Sulfates mit Salzsäuregas wird ein Theil der Schwefelsäure verdrängt; nach Ansicht der Verff. ist diese Erscheinung der Massenwirkung zuzuschreiben. Trägt man in geschmolzenen Schwefel bei etwa 115 bis 120° Jod ein, so entsteht nach Prumier[5]) keine chemische Verbindung, sondern eine Lösung, der man mit Thiosulfatlösung das Jod wieder entziehen kann. Jodschwefel erhält man aus den Componenten erst bei 200° in Form einer gelbrothen Masse. Den jodirten Schwefel, d. h. die Lösung, empfiehlt der Verf. zu medicinischen Zwecken.

Selen. C. Hugot[6]) beschreibt Einwirkungsproducte von Natrium- und Kaliumammonium auf elementares Selen in überschüssigem, flüssigem Ammoniak. Hält man das Alkaliammonium dem Selen gegenüber im Ueberschufs, so bilden sich amorphe,

---

[1]) Rec. trav. chim., Pays-Bas 17, 349—358. — [2]) Proc. Chem. Soc. 15, 132—133. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 21, 401—404. — [4]) Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 929—932. — [5]) Journ. pharm. chim. 9, 421—424. — [6]) Compt. rend. 129, 299—302.

mattweifse Niederschläge von Na_2Se und K_2Se, die sich in luftfreiem Wasser farblos auflösen, bei Luftzutritt aber Selen in Form eines rothen Pulvers abscheiden; ist Selen im Ueberschufs vorhanden, so bilden sich Selenide von der Zusammensetzung Na_2Se_4 und K_2Se_4, welche bei — 25° mit dem überschüssigen NH_3 eine dicke, braune Flüssigkeit bilden, welche allmählich sämmtliches Ammoniak verliert. Es hinterbleiben dann krystallinische, braune Körper, die sich in Wasser violett auflösen, an der Luft Selen ausscheiden und auf Säurezusatz Selenwasserstoff entwickeln.

Tellur. Nach V. Lenher[1]) erhält man metallisches Tellur aus elektrolytischem Kupferschlamm am bequemsten folgendermafsen: das Rohproduct wird mit concentrirter Salzsäure extrahirt, die Lösung mit schwefliger Säure gefällt und der getrocknete und gepulverte Niederschlag mit Cyankalium geschmolzen. Nach dem Lösen und Filtriren wird sodann das Tellur durch Einleiten eines Luftstromes gefällt. Es scheidet sich dann die metallische Modification ab, die im Chlorstrom verbrannt und als Chlorid destillirt wird. Durch Königswasser erhält man daraus Telluroxyd. Dieses reagirt mit metallischem Magnesium und Aluminium überaus heftig. Die alkalische Lösung scheidet durch Kochen mit reducirenden Zuckerarten sehr reines Tellur ab.

Im Anschlufs an eine, beim Selen mitgetheilte Arbeit beschreibt C. Hugot[2]) unter den oben erwähnten Bedingungen erhaltene Telluride Na_2Te, K_2Te und Na_2Te_3, K_2Te_3. Ueber das Verhalten dieser Producte vergleiche das über die Selenide Gesagte.

Ein neues Tellurid des Arsens beschreiben E. C. Szarvasi und C. Messinger[3]). Es hat die Formel As_3Te_3 und wurde erhalten durch Zusammenschmelzen von 8 As und 3 Te unter Druck.

Familie VI, Nebengruppe: Cr, Mo, W, U.

Ueber die Chemie der Elemente dieser Gruppe liegt auch in diesem Jahre eine ganze Reihe von Abhandlungen vor.

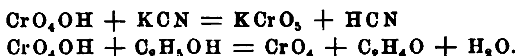
Chrom. Hittorf[4]) bringt weitere Mittheilungen über das active und inactive Chrom. Der active Zustand entsteht durch Erhitzen des Metalles in verdünnten Lösungen von Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelsäure oder Oxalsäure und bleibt ziemlich lange Zeit, auch wenn man die Lösung abkühlt. Die elektromotorische Kraft des activen Chroms in verdünnten Säuren beträgt gegen Platin in Chromsäure 1,8 Volt, während das inactive Chrom nur eine solche von 0,3 Volt hat.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 347—351. — [2]) Compt. rend. 129, 388—390. — [3]) Proc. Chem. Soc. 15, 123 – 124. — [4]) Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 6—10.

Zwischen dem activen und dem inactiven Zustande des Chroms werden zahlreiche Zwischenstufen beobachtet. G. Chesneau[1]) studirte die Einwirkung des Stickoxyds auf die Salze des Chromoxyduls; seine Chromosalzlösungen schützte er vor Oxydation durch den Luftsauerstoff durch Ueberschichten mit Petroleum. Beim Einleiten von reinem, trockenem Stickoxyd in eine Chromchlorürlösung fand eine Absorption des Gases statt und es entstand ein Additionsproduct, $(CrCl_2)_3 . NO$, die blaue Farbe der Flüssigkeit geht dabei in eine dunkelrothe über, die bei gewöhnlicher Temperatur in ein bis zwei Stunden, in der Siedehitze augenblicklich, in Grünlichbraun umschlägt. Darin unterscheidet sich also die stickoxydhaltige Chromolösung von der Ferrolösung, deren braune Farbe beständig ist; auch giebt die Eisenlösung beim Erhitzen oder im Vacuum sämmtliches Stickoxyd ab, während die Chromolösung unter diesen Bedingungen dasselbe gelöst hält. Merkwürdigerweise geben die Lösungen mit siedender Fehling'scher Lösung Ammoniak oder Hydroxylamin, und zwar entsteht das letztere aus Flüssigkeiten, die schnell in der Kälte mit Stickoxyd gesättigt worden waren.

P. Rohland[2]) macht einige Mittheilungen über die Umwandlung des violetten Chromichlorids in das grüne durch Zusatz einer stark verdünnten Chromchlorürlösung. Dieselbe beruht nicht auf einem Reductionsvorgang, sondern auf einer Contactwirkung.

O. F. Wiede[3]) berichtet über Darstellung und Verhalten des Chromtetroxydcyankaliums, das durch Erwärmen von krystallisirtem Chromtetroxydammoniak mit Cyankalium und Wasser auf 60° erhalten wurde; die braunrothe Lösung wird mit Alkohol gefällt. Dabei scheidet sich ein braunrothes Oel ab, in welchem sich nach ein bis zwei Tagen Krystalle von der Zusammensetzung $CrO_4 . 3KCN$ bilden. Die Verbindung ist sehr explosiv. Verdünnte Schwefelsäure färbt die wässerige Lösung in der Kälte dunkelviolett, in der Wärme wirkt sie zersetzend. Beim Versetzen mit Aether nimmt dieser ebenfalls eine violette Färbung an, die von der ätherlöslichen Chromtetroxydcyanwasserstoffsäure herrührt. Als Verfasser versuchte, $CrO_4\,3KCN$ aus Ueberchromsäure und Cyankalium herzustellen, erhielt er hauptsächlich das von ihm schon früher dargestellte Kaliumsalz der Ueberchromsäure, neben wenig Chromtetroxydcyanwasserstoffsäure, welche sich aber nur bei Gegenwart von Alkohol bildet. Den Verlauf der Reaction könnte man etwa so formuliren:



$$CrO_4OH + KCN = KCrO_5 + HCN$$
$$CrO_4OH + C_2H_5OH = CrO_4 + C_2H_4O + H_2O.$$

[1]) Compt. rend. 129, 100—103. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 21, 37—42. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 378—387.

Chas. L. Reese[1]) beobachtete, dafs Wasserstoff in Abwesenheit von katalytisch wirkenden Stoffen Chromsäure in gesättigter, wässeriger Lösung erst bei 50° langsam reducirt; bei 40° findet keine Einwirkung statt. Elektrolytischer Wasserstoff greift Lösungen von reiner Chromsäure oder von Chromaten erst nach Zusatz von Schwefelsäure, Kaliumsulfat oder Chromsulfat an.

Molybdän. M. Guichard[2]) berichtet über die Einwirkung von Molybdänsäureanhydrid auf Ammoniummolybdat und über die Analyse von geschmolzenem Molydänsäureanhydrit. Er erhielt nur reines krystallisirtes Molybdändioxyd, woraus er folgert, dafs zwischen den Oxyden MoO_2 und MoO_3 keine Zwischenglieder existiren.

G. Marchetti[3]) stellt blaues Molybdänoxyd dar durch elektrolytische Reduction einer salzsauren Lösung von Molybdänsäure; dabei tritt Grünfärbung ein, die bald in intensives Blau übergeht. Nach etwa zwei bis drei Stunden bildet sich ein krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung $Mo_3O_8 + 5H_2O$.

Clarence Ebaugh und E. F. Smith[4]) versuchten die Molybdänsäure und unterphosphorige Säure in der Weise zu titriren, dafs sie letztere mit Ammonmolybdat und Schwefelsäure versetzten und die Reductionsproducte der Molybdänsäure in der Kälte mit Permanganat bestimmten; aber zur quantitativen Bestimmung läfst sich diese Methode nicht anwenden.

Wolfram. Ueber die Darstellung von krystallisirtem Wolfram durch Elektrolyse berichtet L. A. Hallopau[5]). Dasselbe wurde erhalten aus geschmolzenem Lithiumparawolframat unter Anwendung von Platinelektroden. Bei Anwendung eines Stromes von 2,6 Amp. und 15 Volt kann man es in stahlgrauen, 4 mm langen Krystallen von 99,64 Proc. Wolfram erhalten.

Metallisches, zum Regulus zusammengeschmolzenes Wolfram erhielt R. Stavenhagen[6]) durch Reduction von Wolframsäure mit Aluminium und Verbrennen von Aluminiumplättchen mit Hülfe des Sauerstoffgebläses auf der Schmelze.

Atomgewichtsbestimmungen des Wolframs wurden ausgeführt von G. E. Thomas[7]) und W. L. Hardin[8]), ersterer giebt als Mittel von sieben Versuchen das Atomgewicht 184,722 an (O = 16) bei einer höchsten Abweichung von 0,695; Hardin bestimmte es durch Oxydation des Metalles in reinem Sauerstoff und fand Werthe zwischen 184,1 und 184,8.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 22, 158—164. — [2]) Compt. rend. 129, 722—725. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 391—393. — [4]) Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 384—386. — [5]) Compt. rend. 127, 755—756; Bull. soc. chim. Paris 21, 266—269. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1513—1516. — [7]) Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 373—381. — [8]) Ibid. 21, 1007—1027.

Beide Verfasser fanden, dafs die nach verschiedenen Methoden ermittelten Atomgewichte des Wolframs nicht unerheblich von einander abweichen. So erhielt Thomas durch Reduction des Oxyds zu Metall eine andere Zahl, wie aus der Oxydation des Metalls zu Oxyd; Hardin, im Verein mit E. F. Smith, der aufser der oben erwähnten Oxydationsmethode noch eine Bestimmung des Krystallwassers, des Baryums und der Wolframsäure im Baryummetawolframat vornahm, fand dasselbe.

Delépine und Hallopau[1]) fanden für die Oxydationswärme des Wolframs bei der Fixirung eines jeden O-Atoms eine Wärmeentwickelung von 65,4 Cal.; dieselbe beträgt also für WoO_3 193,3 Cal. (const. Druck), 195,41 Cal. (const. Volumen).

E. Smith[2]) theilt im Verein mit vier Mitarbeitern Folgendes über Wolframverbindungen mit:

1. Läfst man Chlorschwefel auf Wolframsäure einwirken, so erhält man nach Entfernen eines gelben Nebenproductes ein rothes Oxychlorid von der Formel: $WoOCl_4$. Auf metallisches Wolfram wirkt Chlorschwefel allein nicht ein, ist aber gasförmiges Chlor vorhanden, so bildet sich stahlblaues Hexachlorid.

2. Versuche, nach der Methode von Riche und Cahours $W(CH_3)_3J$ zu erhalten, ergaben nur ein Gemisch von Wolfram, Kohle und Jodmethyl. Auch durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Wolframhexachlorid, oder Jodmethyl auf metallisches Wolfram konnte obige Verbindung nicht erhalten werden.

3. Versuche zur Darstellung von Wolframsäureester durch Einwirken von Isobutylalkohol auf $WoOCl_4$ scheinen zu beweisen, dafs ein solcher existirt, doch konnte er noch nicht isolirt werden.

E. Defacqz[3]) erhielt Wolframchlorobromid, $WoCl_6 . 3 WoBr_6$, aus $WoCl_6$ und Bromwasserstoff bei 60 bis 70°. Der Körper ist olivgrün und löst sich in absolutem Alkohol mit ponceaurother Farbe; an der Luft zersetzt es sich, ebenso bei der Einwirkung von Wasser. Bei 15° erhält man ein Product von der Zusammensetzung: $WoCl_6 . WoBr_6$, welches ähnliche Eigenschaften hat, wie das beschriebene Chlorobromid.

Weiter folgen Mittheilungen über eine neue Darstellungsmethode und Eigenschaften des Wolframpentabromids; dasselbe wurde erhalten durch Erhitzen des Hexachlorids im Bromwasserstoffstrom auf 300°. Es bildet eine krystallinische, hygroskopische Substanz, welche an der Luft raucht und in Chlorkohlenstoff löslich ist. Luftsauerstoff oxydirt energisch; bei der Einwirkung von Wasser entsteht ein blaues Oxyd, mit Schwefel oder Phosphor

---

[1]) Compt. rend. 129, 600—603. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 1007—1027. — [3]) Compt. rend. 129, 515—517; 128, 609—611, 1232—1234.

bildet sich leicht Sulfid bezw. Phosphid. Im Kohlensäurestrom ist Wolframpentabromid unzersetzt flüchtig. Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht ein, verdünnte giebt ein blaues Oxyd. Wolframdisulfid wurde erhalten durch Erhitzen von Hexachlorid in Schwefelwasserstoff auf 375 bis 550° oder durch Erhitzen eines Gemisches von 138 Thln. Calciumcarbonat, 558 Thln. Schwefel und 464 Thln. Wolframtrioxyd im Perrot'schen Ofen auf Rothgluth. Im ersten Falle erhält man das Disulfid in schwarzen Schuppen, im anderen in Krystallen. An der Luft erhitzt verbrennt das Disulfid, bei Luftabschlufs hält es sehr hohe Temperaturen aus; im elektrischen Ofen verliert es S, ohne zu schmelzen; Wasserstoff wirkt erst bei 800° reducirend ein.

L. A. Hallopau[1]) erhielt durch Reduction des Kaliumparawolframats mit Zinn dunkelblaue, prismatische Krystalle von der Formel $K_2O . WoO_3 + WoO_2 . 3 WoO_3$.

Uran. Ueber Uranverbindungen berichten J. Aloy und K. Dittrich[2]). Ersterer stellte nach der Moissan'schen Methode die Doppelsalze $UCl_4 . 2 KCl$ und $UCl_4 2 LiCl$ dar; ebenso erhielt er Doppelverbindungen mit den Erdalkalichloriden, welche etwas dunkler grün gefärbt sind, als die betreffenden Alkaliverbindungen. Die zugehörigen Bromide sind in Darstellung und Verhalten den Chloriden analog.

K. Dittrich[3]) bestimmte die Leitfähigkeit von Uranylsalzen mit starken und schwachen Säuren und fand für die Salze von starken Säuren bedeutend gröfsere Werthe, als für die der Salze mit schwachen Säuren. Es sind demnach die Salze mit schwachen Säuren in wässeriger Lösung sehr wenig dissociirt und bilden Doppelmoleküle und complexe Ionen. So beobachtete Verfasser ein complexes uranyloxalsaures Natrium von der Formel: $Na_2 UO_2 (C_2O_4)_2$.

Familie VII, Hauptgruppe: F, Cl, Br, J.

Fluor. Einen zur Darstellung des Fluors durch Elektrolyse geeigneten Apparat aus Kupfer beschreibt Moissan[4]), welcher mit einem Strom von 50 Volt und 15 Amp. 5 Liter pro Stunde liefert. Eine Reihe von Salzen, die an Stelle von Sauerstoff resp. Hydroxyl Fluor enthalten, sind von R. F. Weinland[5]) und seinen Schülern dargestellt worden. Zunächst seien hier erwähnt die interessanten Fluormanganite, von denen speciell das Kaliumsalz, K_2MnFl_6 — ein in goldgelben, sechsseitigen Täfelchen krystallisirendes Salz — näher untersucht wurde. Von der Fluorjodsäure,

[1]) Bull. soc. chim. Paris 21, 266—267, 267—269. — [2]) Ibid. 21, 264—266. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 449—490. — [4]) Compt. rend. 128, 1543—1545. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 20, 30 und 40; 21, 43.

HJO_2Fl_2, deren Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz schon früher beschrieben worden sind, wurde eine Reihe von neuen Salzen dargestellt und krystallographisch untersucht. Ebenso wurden die Untersuchungen über Fluorphosphate und Fluorsulfate vervollständigt; neu dargestellt eine Anzahl von Fluorselenaten und Fluortelluraten, von denen die ersteren der allgemeinen Formel $Me_3HSe_2O_7Fl_2$, die letzteren $Te(OH)_2Fl_2(OMe)_2$ entsprechen. Diese Salze werden erhalten durch Eindunsten von Lösungen der entsprechenden Sauerstoffsalze in concentrirter (40proc.) Flusssäure.

Auch von den Dithionaten können fluorhaltige Abkömmlinge auf analoge Weise erhalten werden; von diesen sei das Kaliumsalz, $K_2S_2O_5Fl_2 + 3H_2O$, erwähnt, das in schönen Krystallen aus Kaliumdithionatlösung in Flufssäure sich abscheidet.

Chlor. A. A. Jakowkin[1]) theilt Beobachtungen mit über die Hydrolyse des Chlors zur Entscheidung der Frage nach den Producten der Wechselwirkung von Chlor und Wasser im Dunkeln. Auf Grund des Massenwirkungsgesetzes kann man die Reaction der Hydrolyse formuliren: $Cl_2Aq = (HCl + HClO)Aq$, nach den neueren Ansichten über den Zustand der gelösten Stoffe: $Cl_2Aq = (\overset{-}{Cl} + \overset{+}{H} + HClO)Aq$. Verfasser hält die zweite Formulirung für die richtige, unterchlorige Säure ist kaum dissociirt.

Die angewendeten Methoden zur Entscheidung der Frage waren: Bestimmung des Vertheilungscoëfficienten von Chlor zwischen Wasser und Chlorkohlenstoff, der Absorption von Wasser bei höherer Temperatur und der elektrolytischen Leitfähigkeit von Lösungen von Chlor in Wasser.

H. Baubigny[2]) beschreibt ein Verfahren zur Abscheidung von Spuren von Brom aus Chloriden; er verfährt dabei so, dafs er eine grofse Menge des bromhaltigen Chlorids in der Kälte mit sehr concentrirter Kupfersulfatlösung versetzt und dann mit Kaliumpermanganat behandelt. Es wird dabei allerdings auch etwas Chlor in Freiheit gesetzt, doch erhält man beim Behandeln dieses Gemisches, nach einer vom Verfasser schon früher beschriebenen Methode, leicht die richtigen Werthe für Brom.

M. Muspratt und E. Smith[3]) stellten hoch concentrirte Hypochloritlösungen her durch Einleiten von Chlor in 50proc. Aetznatronlösungen. Die Temperatur darf dabei 27° nicht übersteigen und Natron mufs immer im Ueberschufs vorhanden sein; das sich bildende Chlornatrium scheidet sich sofort ab. Auf diese Weise erhielten Verfasser Lösungen, die in 100 ccm bis zu 49,2 g disponibles Chlor enthielten, welche aber auf die Dauer nicht

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 613—657. — [2]) Compt. rend. 128, 1160—1163. — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 17, 1096—1100; 18, 210—212.

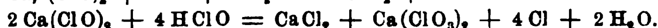
haltbar sind. Aus einer solchen Lösung konnten Natriumhypochloritkrystalle isolirt werden, sie entsprachen der Formel $NaClO + 6\,H_2O$.

In einer späteren Abhandlung weisen Verfasser nach, dafs ein Ueberschufs von freiem Aetznatron in Hypochloridlösungen die Haltbarkeit verlängert, da es die Bildung von freier unterchloriger Säure verhindert. Demgegenüber macht J. Thomsen[1]) geltend, dafs eine wässerige Lösung von unterchloriger Säure, ebenso gut wie eine solche, die Aetznatron im Ueberschufs enthält, mehrere Tage haltbar ist, und nur ein Ueberschufs von Säure die rasche Zersetzung bedingt.

F. Foerster und F. Jorre[2]) constatiren, dafs in den verbreitetsten Lehrbüchern noch oft ganz falsche Angaben über die Beziehungen der unterchlorigsauren Salze zu den chlorsauren zu lesen sind, obwohl diese schon von Gay-Lussac und später von Lunge und Landolt richtig formulirt wurden. Die Lunge'- und Landolt'schen Gleichungen, welche die Verfasser nochmals durch eigene Versuche auf ihre Richtigkeit prüften, sind folgende:



$$Ca(ClO)_2 + 4\,Cl + 2\,H_2O = CaCl_2 + 4\,HClO$$



$$2\,Ca(ClO)_2 + 4\,HClO = CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2 + 4\,Cl + 2\,H_2O.$$

Es wird also beim Einleiten von Chlor in kalte Alkalilauge zuerst Hypochlorit gebildet, welches durch überschüssiges Chlor theilweise in Chlorid und unterchlorige Säure verwandelt wird, diese unterchlorige Säure bewirkt erst die Bildung von Chlorat.

Zur Darstellung von chlor-, brom- und jodsauren Alkalien auf elektrolytischem Wege empfiehlt E. Müller[3]) einen Zusatz von Kaliumchromat; die Umwandlung des Hypochlorids in Chlorat wird dadurch beschleunigt und die Stromausbeute erhöht.

Brom. L. W. Winkler[4]) stellte Versuche an über die Löslichkeit des Broms in Wasser und fand, dafs das flüssige Brom in Wasser unlöslich sei und dafs nur der Dampf desselben aufgenommen werde. Zur Berechnung der Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen wurden Tabellen, sowie eine Formel mitgetheilt.

Jod. Der Jodgehalt der Meeresluft ist nach A. Gautier[5]) dreizehnmal so grofs als derjenige der Stadtluft, nämlich 0,0167 mg, gegen 0,0013 mg in 1000 Liter. Verfasser glaubt annehmen zu können, dafs das in der Luft enthaltene Jod maritimen Ursprungs sei.

J. Dewar[6]) verdampfte Jod in einem Vacuumgefäfs unter Kühlung durch flüssige Luft bei —180 bis 190°; dabei stellte sich heraus, dafs der so erhaltene Joddampf viel weniger intensiv ge-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 59, 244—246. — [2]) Ibid. 59, 53—101. — [3]) Zeitschr. f. elektr. Chem. 5, 469—473. — [4]) Chem.-Ztg. 23, 687—689. — [5]) Compt. rend. 128, 643—649. — [6]) Proc. Chem. Soc. 1898—1899, Nr. 200, p. 241—245.

färbt ist, als der in Luft oder in einem anderen Gas erhaltene. Die verschiedene Färbung des gesättigten Joddampfes läfst auf einen grofsen Unterschied in der Dampfspannung schliefsen. (Nach einer von Thomsen aufgestellten Gleichung wäre die Tension des Jods, das gegen ein indifferentes Gas verdampft, nur um 0,22 Proc. höher, als die des Joddampfes im Vacuum, welche Zahl Verfasser für viel zu klein hält.)

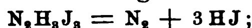
F. G. Cottrell[1]) bestimmte die Lösungswärme von flüssigem Jodwasserstoff zu 148 K.

J. H. Kastle[2]) nimmt an, dafs die charakteristische Farbe, welche Brom und Jod in einer grofsen Anzahl von Verbindungen hervorrufen, durch Dissociation einer kleinen Menge von Substanz verursacht wird.

Auf Grund ihrer Untersuchungen über die Einwirkung des Jods auf fette Amine kommen J. F. Norris und A. J. Franklin[3]) zu dem Resultat, dafs secundäre und primäre Amine keine Additionsproducte bilden; demnach kommt auch dem Jodstickstoff die Formel eines Substitutionsproductes, NHJ_2, zu. Den Körper von der Formel NH_3J_2 halten sie für ein Gemisch von Ammoniumperjodid und Jodstickstoff (vergl. weiter unten).

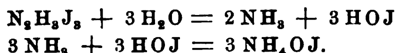
Ueber die Chemie des Jodstickstoffs liegen sieben weitere Arbeiten von F. D. Chattaway und K. J. P. Orton[4]) (bezw. H. P. Stevens) vor. Die erste Arbeit beschäftigt sich mit Darstellung und Eigenschaften des Jodstickstoffs. Verfasser erhielten denselben in rhombischen, pleochroïtischen Krystallen von der Dichte 3,5. Die zweite Arbeit behandelt die Einwirkung reducirender Stoffe auf Jodstickstoff, derselbe geht dabei in Jodwasserstoff und Ammoniak über. Die dritte Arbeit bezweckte die Feststellung der Zusammensetzung des Jodstickstoffs. Verfasser erhalten immer nur eine einzige Verbindung von der Formel $N_2H_3J_3$.

In der vierten Abhandlung wird die Einwirkung des Lichts auf in Ammoniak suspendirten Jodstickstoff besprochen. Die Hauptreaction erfolgt nach der Gleichung:



$$N_2H_3J_3 = N_2 + 3\,HJ;$$

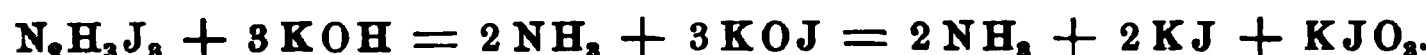
dabei treten noch Nebenreactionen auf im Sinne folgender Gleichungen:



$$N_2H_3J_3 + 3\,H_2O = 2\,NH_3 + 3\,HOJ$$
$$3\,NH_3 + 3\,HOJ = 3\,NH_4OJ.$$

Es entsteht also Ammoniumhypojodit.

In einer fünften Publication formuliren sie die Einwirkung von Alkalihydraten auf Jodstickstoff in folgender Weise:



$$N_2H_3J_3 + 3\,KOH = 2\,NH_3 + 3\,KOJ = 2\,NH_3 + 2\,KJ + KJO_3.$$

[1]) The Journ. of phys. Chem. 2, 492—495. — [2]) Amer. Chem. Journ. 21, 398—413. — [3]) Ibid. 21, 499—509. — [4]) Proc. Chem. Soc. 15, 17—22.

Wasserstoffsuperoxyd reagirt mit Jodstickstoff in alkalischer Lösung unter Bildung von Ammoniak, Jodkalium und wenig Kaliumjodat, während Sauerstoff und etwas Stickstoff fortgehen.

In einer sechsten Arbeit zeigen dieselben Autoren, dafs Jodstickstoff auf Säurezusatz unterjodige Säure bildet, welche dann bei Gegenwart indifferenter Säure in Jod und Jodsäure übergeht.

In der siebenten Arbeit formuliren sie die Bildung des Jodstickstoffs aus Jod und wässerigem Ammoniak in folgender Weise:



$$J_2 + 2NH_4OH = NH_4J + NH_4OJ + H_2O$$
$$3NH_4OJ = N_2H_3J_3 + NH_4OH + 2H_2O.$$

Aehnlich verläuft die Reaction bei Anwendung von Chlorjod, nämlich: $JCl + 2NH_4OH = NH_4Cl + NH_4OJ + H_2O$.

Die Einwirkung von Jod auf Alkalilauge hat E. Péchard[1]) studirt; es bildet sich dabei Hypojodit und Jodat.

A. Rosenheim u. O. Liebknecht[2]) bringen eine längere Abhandlung zur Kenntnifs der Jodsäure und Ueberjodsäure. Die Jodsäure ist ihrem chemischen Verhalten nach eine zweibasische Säure ($H_2J_2O_6$), deren normale Salze sich jedoch in physikalischer Beziehung wie die Salze einer einbasischen Säure verhalten.

Ferner stellten sie molybdänjodsaure Salze dar, die hinsichtlich ihrer Constitution den Bijodaten entsprechen und analog zu formuliren sind:



$$\overset{I}{R}JO_3MoO_3.$$

Die Studien über die Ueberjodsäure ergaben folgendes Neue: Mononatriumjodat liefert mit Silbernitrat das normale überjodsaure Salz (Ag_5JO_6). Die anderen Silbersalze der Ueberjodsäure sind saure Salze. Dafs die Ueberjodsäure fünfbasisch ist, wird auch aus ihren complexen Verbindungen mit Wolframsäure erkannt.

In einer Abhandlung über die oxydirende Wirkung der Alkaliperjodate zeigt E. Péchard[3]), dafs das Natriumsalz sich mit activem Sauerstoff wie Natriumjodat verhält.

Familie VII, Nebengruppe: Mn.

Mangan. W. Herz[4]) studirte die Einwirkung von Ammoniak auf Manganosalze bei Gegenwart von Ammonsalzen, und zeigte, dafs bei genügender Concentration Hydroxyd gefällt wird, die Reaction jedoch umkehrbar ist.

P. Kuznetzoff[5]) hat Manganchlorür mit zwei, vier und sechs Molekülen Wasser krystallisirt erhalten.

Untersuchungen von G. Viard[6]) über die Zersetzung des Monomanganophosphats durch Wasser bei 0 und 100° bestätigen

[1]) Compt. rend. 128, 1453—1456. — [2]) Liebig's Ann. 308, 40—67. — [3]) Compt. rend. 128, 1101—1104. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 21, 243—249. — [5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 741—748. — [6]) Compt. rend. 129, 412—414.

die Erlenmeyer'- und Heinrich'schen Angaben, nach welchen in der Kälte Dimanganophosphat, in der Wärme Ditrimanganophosphat entsteht.

In einer Arbeit über Mangantrichlorid und Mangantetrachlorid beschreiben R. J. Meyer u. H. Best[1]) Darstellungsmethoden dieser Körper und zeigen, dafs Mangantetrachlorid in freier Form nicht existenzfähig ist, wohl aber in Lösung und in Form des Kaliumdoppelsalzes.

A. Berg[2]) beschreibt Doppeljodate des Mangandioxyds, darunter das Kaliumsalz $(JO_3)_4Mn . 2 JO_3K$; das Ammonium-, Baryum- und Manganosalz sind dem Kaliumsalz analog zusammengesetzt.

Familie VIII: Fe, Co, Ni; Ru, Rh, Pd; Os, Ir, Pt.

Eisen. Arbeiten von H. Le Chatelier[3]) über die Ausdehnung des Eisens und der Stahle bei hohen Temperaturen sind wesentlich von physikalischem Interesse.

Im Anschlufs an frühere Untersuchungen bringt F. Osmond[4]) Mittheilungen über die Legirungen von Eisen und Nickel, die sich mit der Wärmecapacität und sonstigen physikalischen Constanten beschäftigen.

P. Lebeau[5]) giebt ein neues Verfahren zur Darstellung von Eisensilicid, SiFe, vermittelst Kupfersilicid. Sein Product ist von dem Moissan'schen verschieden, ritzt Quarz, aber nicht Korund.

H. Metzke[6]) studirte die Reactionsproducte von arsensauren Salzen mit Eisenoxydsalzen. Das neutrale Ferriorthoarsenat, $FeAsO_4$, ist gelblich gefärbt; bei grofsem Ueberschufs von Dinatriumarsenat erhält man mit Eisenalaun ein basisches Salz, $3 Fe_2O_3 . 2 As_2O_5$. Aufserdem wurden noch vierbasische Ferriarsenate und dem Skorodit ähnliche Verbindungen erhalten.

Mononatriumarsenat liefert mit Eisenammoniakalaun secundäres, schwach gelb gefärbtes Ferriorthoarsenat von der Zusammensetzung $2 Fe_2O_3 . 3 As_2O_5 . 22,5 H_2O$. Behandelt man getrocknetes, vierbasisches Ferriarsenat mit Arsensäure, so erhält man primäres Ferriorthoarsenat, $Fe_2O_3 . 3 As_2O_5 . 16,7 H_2O$, als weifses Pulver.

Eine Reihe von Ferrisalzen, die sich von anderen Arsensäuren ableiten, sei hier nur kurz erwähnt.

F. A. Gooch u. F. S. Havens[7]) studirten die Bildung von Eisenchlorid aus Eisenoxyd im Chlorwasserstoffstrome; bei 200° bildet sich etwas Eisenchlorür, was bei 450 bis 500° nicht der Fall

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 22, 169—191. — [2]) Compt. rend. 128, 673—676. — [3]) Ibid. 129, 331—333. — [4]) Ibid. 128, 304—307. — [5]) Ibid. 128, 933—936. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 457—478. — [7]) Journ. amer. science, Silliman, 7, 370—374.

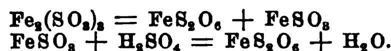
ist, wenn die Einwirkung schnell erfolgt. Man kann auf Grund dieser Beobachtungen Eisen von Thonerde und ähnlichen Oxyden durch Absublimiren quantitativ trennen.

Nach U. Antony u. E. Manasse[1]) geht die Bildung von Ferrodithionat aus Ferrisulfat und Schwefeldioxyd nach folgender Gleichung vor sich:



$$Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 2H_2O = 2FeS_2O_6 + 2H_2SO_4.$$

Dabei sollen folgende Zwischenphasen auftreten:



$$Fe_2(SO_3)_3 = FeS_2O_6 + FeSO_3$$
$$FeSO_3 + H_2SO_4 = FeS_2O_6 + H_2O.$$

F. W. Küster u. A. Thiel[2]) stellten ein bisher unbekanntes Hydrat des Kaliumferrosulfats mit 4 Mol. Wasser dar, und gaben eine graphische Darstellung der Löslichkeitsverhältnisse der drei Hydrate des Kaliumferrosulfats.

J. A. Müller[3]) hat das durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Ferrocyankalium sich bildende Ferrocarbonylcyankalium, $Fe(CN)_5COK_3$, näher studirt und giebt eingehende Vorschriften zur Trennung der Verbindung von Blutlaugensalz, sowie zur quantitativen Bestimmung.

J. Locke u. G. H. Edwards[4]) beschreiben ein Isomeres des Ferricyankaliums, ein grün gefärbtes Salz, welches durch Einwirkung von Säuren auf gewöhnliches Ferricyankalium entsteht und Kalium-β-ferricyanid genannt wird. Mit den meisten Schwermetallsalzlösungen giebt es charakteristische Niederschläge, von denen diejenigen mit ungefärbten Salzen, wie Zink, Cadmium und Mercuroverbindungen, gelbgrün gefärbt sind. Die Verbindungen der isomeren Ferricyanwasserstoffsäure sind ziemlich unbeständig und gehen leicht in die gewöhnliche Form über.

J. Knobloch[5]) schliefst aus negativen Resultaten auf die Nichtexistenz der Eisensäure und ihrer Salze, worauf M. Höhnel[6]) erwidert, dafs er und vor ihm schon viele andere Chemiker Ferrate dargestellt hätten.

Kobalt. Von Th. W. Richards und G. P. Baxter[7]) liegen zwei weitere Arbeiten zur Revision des Atomgewichtes von Kobalt vor. Zuerst wurde Bromkobalt, dann Chlorkobalt und das Oxydul analysirt. Nach der ersteren Methode erhielten sie im Mittel 58,995; die Kobaltchlorürmethode lieferte als Mittelwerth 59,045, die Kobaltoxydulmethode 58,954.

W. N. Hartley[8]) erhielt zwei neue wasserhaltige Kobalt-

---

[1]) Gazz. chim. 29 [1], 483—488. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 21, 116—121. — [3]) Bull. soc. chim. Paris 21, 472 u. 475. — [4]) Amer. Chem. Journ. 21, 193—206 u. 413—418. — [5]) Pharm.-Ztg. 44, 780. — [6]) Ibid. 44, 799. — [7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 21, 250—272; 22, 221—234. — [8]) Proc. Chem. Soc. 15, 202.

oxyde, ein grünes von der Zusammensetzung $Co_8O_4 . 6 H_2O$ und ein gelbes von der Formel $Co_3O_9 . 11 H_2O$.

A. Werner[1]) hat im Verein mit F. Steinitzer u. E. Rücker wieder zwei neue Reihen von complexen Kobaltiaksalzen aufgefunden, von denen die einen grün, die anderen schwarz gefärbt sind; aus Mangel an Material konnte jedoch die Constitution dieser Salze noch nicht ganz erwiesen werden. Als Ausgangsmaterial für die grüne Reihe verwendeten sie ein dunkelgrünes Nitrat, das bei der Umwandlung des rohen Melanochlorids in Nitrat nach Entfernung des Imidotetraquohexaminsalzes erhalten worden war, während die Salze der schwarzen Reihe aus einem beim Zersetzen von Oxykobaltamminnitrat durch Wasser und Behandeln mit Salzsäure abgeschiedenen schwarzen Chlorid gewonnen wurden.

In einer weiteren Arbeit berichtet derselbe Verfasser[2]) über Oxalatodiäthylendiamminkobaltisalze und die dabei auftretenden Isomerieverhältnisse.

Es folgt sodann eine ausführliche Publication über Aethylendiamin und -Propylendiaminverbindungen zweiwerthiger Metallsalze; der experimentelle Theil ist von W. Spruck, W. Megerle und J. Pastor. Als Versuchsmaterial wurden verwendet Nickel-, Kupfer-, Zink-, Cadmium-, Kobalto- und Platosalze, die mit Aethylendiamin, bezw. 1,2-Propylendiamin Salze lieferten, welche im Maximum drei Aethylendiaminmoleküle auf ein Metallatom enthielten. Je nachdem 3, 2 oder 1 Mol. Diamin auf 1 Mol. Metallsalz treffen, unterscheidet Verfasser drei Gruppen.

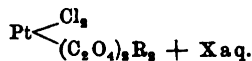
Die Metallsalze sind nach der Anzahl der Diaminmoleküle (3 oder 2), die sich im Maximum anlagern, in zwei Classen einzutheilen, welche weit mehr von einander verschieden sind, als man nach den kleinen Differenzen in der stöchiometrischen Zusammensetzung vermuthen sollte.

Es folgt nun eine eingehende Besprechung der verschiedenen Verbindungen, auf die hier leider nicht näher eingegangen werden kann; der experimentelle Theil behandelt Darstellung und Eigenschaften

1. der Hexaminsalze $(Me A_6) X_2$,
2. der Tetraminsalze $(Me A_4) X_2$ + aq.,
3. der Diaminsalze $Me^{A_2}_{X_2}$ + aq.

Ebenfalls von A. Werner[3]) liegt eine Abhandlung über Platinoxalatoverbindungen vor. Der experimentelle Theil der Arbeit ist von E. Grebe. Diese Verbindungen nehmen Chlor auf und geben Additionsproducte von der Formel:

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 21, 96—115. — [2]) Ibid. 21, 145–158; 21, 201—242. — [3]) Ibid. 21, 377—388.

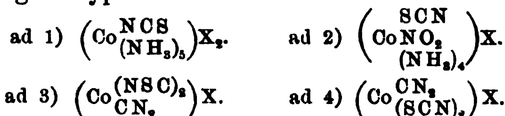


Sie sind von hellgrüner Farbe, ziemlich unbeständig und liefern bei der Reduction kupferfarbene Zwischenproducte, welche bei weiterem Reduciren Dichloroplatinoxalate und Platinplatooxalate liefern.

In einer anderen Arbeit bringt derselbe Verfasser[1]) Studien über Rhodanatokobaltiake und stucturisomere Salze. Der experimentelle Theil ist von H. Müller, R. Klein u. F. Bräunlich. Zur Untersuchung gelangten bis jetzt vier Rhodanatokobaltiakreihen, und zwar:

1. Rhodanatopentamminsalze,
2. Nitritorhodanatotetramminverbindungen,
3 und 4. zwei isomere Reihen von Dirhodanatodiäthylendiaminverbindungen.

Die zugehörigen Typen sind:



Nickel. Zur Revision des Atomgewichtes von Nickel haben Th. W. Richards u. A. S. Cushman[2]) eine Analyse des Nickelbromids ausgeführt. Die erhaltenen Werthe für das Atomgewicht schwanken zwischen 58,696 und 58,719, Mittel von acht Analysen = 58,709.

Die Thatsache, dafs Nickel aus alkalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällt, aus saurer aber nicht, obwohl Nickelsulfid in verdünnter Säure unlöslich ist, erklärt sich nach J. L. R. Morgan u. A. H. Gotthelf[3]) aus der geringen Concentrationsdifferenz der negativen S- und SH-Ionen in Lösungen von Schwefelnickel und Schwefelkobalt einerseits und von Schwefelwasserstoff andererseits.

Platinmetalle.

Ruthenium. Zur Chemie des Rutheniums liegen Studien vor von U. Antony u. A. Lucchesi[4]). Sie berichten über Darstellungsmethoden von Kaliumchlorruthenat, K_2RuCl_6, und Ruthenisulfat; ersteres ist ein rothbraunes, krystallinisches Pulver, letzteres ist eine rothe Flüssigkeit; in beiden Verbindungen ist das Ruthenium vierwerthig.

Ueber ein Rutheniumkaliumnitrit von der Zusammensetzung $Ru_2H_2(NO_2)_4 . 3KNO_2 . 4H_2O$ berichtet L. Brizard[5]); dasselbe

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 22, 91—157. — [2]) Ibid. 20, 352—376. — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 494—502. — [4]) Gazz. chim. 29, I, 312—318; 2, 82—84. — [5]) Compt. rend. 129, 216—217.

wurde erhalten aus dem bekannten complexen Salz $Ru_2H_2NOCl_3 . 3 KCl . 2 HCl$ durch Hinzufügen von KNO_2 zur schwach mit Salzsäure angesäuerten Lösung, und bildet gelborange gefärbte Krystalle.

Rhodium. Arbeiten über das Rhodium liegen in diesem Jahre nicht vor.

Palladium. Eine schöne, dichte Palladiumabscheidung erhält man nach S. Cowper-Coles[1]) am besten durch Elektrolyse einer 1proc. Lösung von Palladiumammoniumchlorid bei 24° unter Anwendung eines Stromes von 4 bis 5 Volt und einer Dichte von 0,12 Amp. auf den Quadratfufs.

W. L. Hardin[2]) bestimmte das Atomgewicht des Palladiums durch Analyse des Diphenylpalladodiammoniumchlorids resp. -bromids und fand als Mittelwerth einer gröfseren Reihe gut unter einander stimmender Versuche die Zahl 107,014, die von früher bestimmten Werthen nur wenig abweicht.

In derselben Arbeit beschreibt Verfasser noch eine Reihe von Palladiumverbindungen mit organischen Basen, die den Palladiumammoniumsalzen entsprechen.

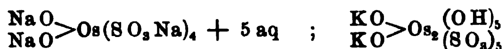
M. Vèzes[3]) berichtet über Bildung und Reactionen eines Kaliumpalladooxalats von der Zusammensetzung $Pd(C_2O_4)_2K_2 + 3 H_2O$; durch Umsetzen mit Silbernitrat erhält man das Silbersalz, aus welchem man mit Salzsäure eine Palladooxalsäure abscheiden kann.

Ueber Reductionsvorgänge bei Gegenwart von Palladium berichtet N. Zelinsky[4]) in einer vorläufigen Mittheilung.

Osmium. O. Sulc[5]) berichtet, dafs sich pulverförmiges Osmium im Luftstrome schon unter 212°, im Sauerstoffstrome schon unter 170° als OsO_4 verflüchtige.

M. Vèzes[6]) bemerkt dazu, dafs schon vor längerer Zeit H. Saint Claire-Deville u. H. Debray eine Verflüchtigung des Osmiums als OsO_4 bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet haben.

Von A. Rosenheim u. E. Sasserath[7]) liegt eine Abhandlung vor über die Chemie der Osmiumsäure und des Osmiumdioxyds. Verfasser stellten eine neue Verbindungsreihe der Osmiumsäure, nämlich die schwefligosmiumsauren Salze, dar. Das Natrium- bezw. Kaliumsalz hat folgende Constitution:



$$\begin{matrix}NaO\\NaO\end{matrix}>Os(SO_3Na)_4 + 5\,aq \quad ; \quad \begin{matrix}KO\\KO\end{matrix}>Os_2\begin{matrix}(OH)_5\\(SO_3)_5\end{matrix}$$

[1]) Chem. News 29, 280. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 943—955. — [3]) Bull. soc. chim. Paris 21, 172—175. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 3203—3205. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 332—334. — [6]) Ibid. 20, 230—232. — [7]) Ibid. 21, 122—144.

Durch Einwirkung von Alkalibisulfitlösung auf schwefligosmiumsaure Salze enstehen beständige, wohl charakterisirte Verbindungen, welche als Substitutionsproducte der Osmiumchloridsalze (R_2OsCl_6) aufzufassen sind.

Iridium. E. Leidié[1]) beschreibt ein neues Verfahren zur Reinigung des Iridiums, welches auf der Behandlung der Metallchloride mit Natriumnitrit beruht.

Platin. F. Mylius u. R. Dietz[2]) beschreiben einen einfachen Gang zur qualitativen Analyse von Mischungen der Platinmetalle; gleichzeitig werden die wichtigsten Eigenschaften der im Handel rein vorkommenden Platinmetalle besprochen.

Hodgkinson, Waring u. Desborough[3]) haben durch Erhitzen von Platin mit den betreffenden Metallen Körper der Formel $PtCd_2$, $PtZn$ und $PtMg_2$ dargestellt, welche Producte sie für chemische Verbindungen halten.

P. Bergsöe[4]) stellt Baryumplatincyanür dar durch Eintragen einer berechneten Menge von Baryumhydroxyd in eine Lösung von Platinchlorid, Hinzufügen von Blausäure und Einleiten von Schwefeldioxyd in der Wärme, bis die Flüssigkeit farblos geworden war. Die Ausbeute ist quantitativ.

Auf dem Wege über das Baryumplatincyanür kann man auch iridiumfreies Platin darstellen.

Ueber die complexen Platinsalze liegen eingehende Arbeiten vor von M. Vèzes[5]).

In der ersten Arbeit berichtet er über die directe Darstellung von Kaliumplatooxalat aus Kaliumchloroplatinat. Versetzt man eine Lösung von Platooxalat mit Salzäure, so erhält man Kaliumchloroplatinit. Man kann also, wie Verfasser in einer weiteren Arbeit zeigt, aus Kaliumchloroplatinat leicht und einfach Kaliumchloroplatinit gewinnen.

In einer späteren Arbeit zeigt derselbe Verfasser, wie man von den Platooxalaten durch doppelte Umsetzung zu den Platonitriten gelangen könne; die Reaction ist aber wegen der Bildung von Zwischenproducten ziemlich complicirt.

Endlich beschreibt Vèzes eingehend die Darstellung von Kaliumplatooxalatonitrit von der Formel $Pt(C_2O_4)(NO_2)_2K_2 + H_2O$. Bei 240° zerfällt dieses Salz glatt unter Bildung von Platin, Kaliumnitrit und Kohlendioxyd.

---

[1]) Compt. rend. 129, 214—215. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 3187—3193. — [3]) Chem. News 80, 185. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 318—326. — [5]) Bull. soc. chim. Paris 19, 875—899, 879—883; 21, 143—148, 481—487.

Organische Chemie.

Von

C. A. Bischoff.

Ungewöhnlich grofs ist die Zahl der hervorragenden Chemiker, die uns im letzten Jahre der Tod entrissen hat. Insbesondere betrauert die organische Chemie diesmal den Verlust von Männern, deren epochemachende Arbeiten theils schon der Geschichte unseres Gebietes angehören, theils bis in die letzte Zeit hinein wesentliche Fortschritte bedeuteten.

H. W. Vogel hat uns gelehrt, das Spectroskop auf die Untersuchung gefärbter organischer Verbindungen anzuwenden und insbesondere den Einflufs der Ortsisomerie auf das Spectrum gewisser Azofarbstoffe gezeigt. Die Bedeutung vieler organischer Körper für die Photographie wurde gleichfalls von ihm erkannt und charakterisirt.

W. v. Miller erzielte die schönsten Erfolge bei seinen Studien über die Condensation von Aldehyden mit Basen, wobei er gemeinsam mit O. Döbner die wichtige „Chinaldin-Synthese" ausarbeitete, und späterhin interessante Fälle von Stereoisomerie bei gewissen Anilverbindungen entdeckte. Die modernen Hülfsmittel des elektrischen Stromes nützte er aus zu Synthesen und Spaltungen bei vielen Estern.

C. Scheibler's Name ist unzertrennbar von dem grofsen Aufschwunge, den die Chemie der Kohlehydrate in der letzten Epoche genommen hat. Verdanken wir doch u. A. ihm die genauere Kenntnifs der Arabinose, des Betaïns, der Pectinkörper und der Raffinose.

L. v. Babo, der uns auf analytischem Gebiete manches Neue brachte, hat, aufser einigen Alkaloiden, das Sinapin, seine Beziehungen zum Cholin, ferner die Spaltung des Piperins in die stickstofffreie Piperinsäure in exacter Weise studirt.

Ch. Friedel entwickelte auf den Gebieten der Mineralogie, der anorganischen und organischen Chemie den gröfsten Fleifs. Die Analogie des Siliciums mit dem Kohlenstoff ist durch seine gemeinsam mit A. Ladenburg durchgeführten Untersuchungen über organische Siliciumverbindungen festgelegt worden. Unsterblich aber ist sein Name in der Verbindung mit dem Crafts', denn die „Friedel-Crafts'sche Reaction", die Synthesen mittelst Aluminiumchlorid, gehören ja schon zu den obligatorischen Uebungsaufgaben für den angehenden Organiker. Die Reorganisation der organischen Nomenclatur ist auch zum grofsen Theil ihm zu verdanken, der sich den Mühen eines Präsidenten der internationalen Commission unterzogen hat.

H. Weidel hat werthvolle Beiträge zur Chemie der Alkaloide geliefert, deren Studium ja jetzt gerade in den Vordergrund des Interesses getreten ist. Der Abbau durch Oxydation, beim Cinchonin und Chinin durchgeführt, lieferte die Spaltstücke, aus denen dereinst die Synthese dieser Körper ermöglicht werden wird. Insbesondere waren es die Säurederivate der Pyridingruppe, die durch Weidel vielfache Charakterisirung erfahren haben. Späterhin betrat der Forscher auch noch das Gebiet der mehrwerthigen Phenole, auf dem er uns zuletzt eine Reihe von Methylhomologen des Phloroglucins bescheerte.

R. W. Bunsen, dessen Bedeutung ja weit über die Grenzen der Chemie hinaus gewürdigt wird, hat auch in der organischen Chemie durch seine classischen Arbeiten über die Arsenverbindungen der Kohlenwasserstoffe, die „Kakodylgruppe", sich selbst ein bleibendes Denkmal gesetzt.

E. Frankland's erste mit H. Kolbe ausgeführte Arbeit über die Einwirkung von Kalium auf Cyanäthyl brachte zwar einen genaueren Einblick in den Bau der Säuren und Nitrile, aber die auf die Resultate der Arbeit aufgebauten Ansichten über die gepaarten Radicale haben in der Folge sich nicht halten lassen. Ein wesentlicher Fortschritt auf dem engeren Gebiete der „Synthese" war durch die Spaltung der Nitrile in Ammoniak und Fettsäuren geliefert worden. Als epochemachend sind zu bezeichnen die Entdeckungen der metallorganischen Verbindungen, von denen ja insbesondere die des Zinks eine weitgehende synthetische Ausnutzung im Laboratorium gefunden haben. Welchen Antheil Frankland's Studien an der Vorbereitung des Werthigkeitprincips hatten, weifs die Geschichte unserer Wissenschaft.

A. Andreocci, der nur zehn Jahre sich der Forscherthätigkeit zu erfreuen hatte, lieferte auf zwei Specialgebieten der organischen Chemie, der Gruppe der Pyrrodiazole und der des Santonins, viele Neuheiten, die wir stets in unserem Jahrbuche gewürdigt haben.

F. Tiemann's Name ist unauslöschlich verknüpft mit der trefflichen Organisation, deren sich die Deutsche chemische Gesellschaft zu erfreuen hat, insbesondere ist ihm zu danken die nun seit einer Reihe von Jahren bewährte Publicationsart unserer Forschungsergebnisse, auf die er als „Redacteur der Berichte" einen weitgehenden Einflufs ausgeübt hat. Seine grofse Arbeitskraft hat er der Wissenschaft und der Praxis in gleicher Weise gewidmet. Nach den ersten, der Hofmann'schen Schule entstammenden Arbeiten über Guanidinderivate, der Oxydation der Nitrotoluole zu den nitrirten Benzoësäuren, folgten bald selbständige Versuche, die der Industrie zum Nutzen wurden. Wir erinnern nur an die mit W. Haarmann ausgeführte Synthese des Vanillins, an die Darstellung der Oxydaldehyde aus Phenolen und Chloroform, die Aufklärung des Coniferins und die Darstellung künstlicher Glucoside, an die ausgedehnte Studie über das Glucosamin, an die Ueberführung der Cyanhydrine in Amidonitrile. Die grofsen Antheile, die Tiemann in der letzten Zeit an der Aufklärung der Terpenchemie hatte, sind zu frisch in Aller Gedächtnifs, als dafs eine Aufzählung der einzelnen Erfolge hier nöthig wäre. Die sämmtlichen vier Hauptgruppen: die Limonen-, Pinen-, Campher- und Citralgruppe, haben seine Aufmerksamkeit in Anspruch genommen. Insbesondere war es die letzte der genannten Gruppen, in der der technische Erfolg schliefslich in der künstlichen Darstellung des als Riechstoff so werthvollen Jonons gipfelte. In all diesen Arbeiten erregt unsere besondere Bewunderung der wissenschaftliche Geist, mit dem sie ausgeführt wurden und dem allein es zu verdanken ist, dafs die Erkennung und der Beweis der Constitutionsbeziehungen in so überzeugender Weise erbracht wurden.

Aus den Nekrologen der im Vorstehenden genannten Forscher entnimmt der Geschichtsschreiber dereinst viel werthvolles Material. Je vielseitiger ein Forscher thätig war, desto häufiger treten immer wieder neue Würdigungen seines Lebens und seiner Thätigkeit auf. Wir verzeichnen hier über Justus von Liebig zwei Publicationen, die eine umfafst den Briefwechsel mit Ch. F. Schönbein in den Jahren 1853 bis 1868, mit Anmerkungen, Hinweisen und Erläuterungen versehen und herausgegeben von G. W. A. Kahlbaum u. E. Thon [1]), die andere würdigt Liebig's Bedeutung für die Medicin, ein Thema, das Klemperer in einem Vortrage vor der 71. Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte in München behandelte.

---

[1]) Leipzig, J. A. Barth, 1900.

Für die Geschichte der organischen Chemie, namentlich in ihrer Beziehung zu den allgemein chemischen Fortschritten, sind noch Fundstellen in den Monographien aus der Geschichte der Chemie, die G. W. A. Kahlbaum herausgiebt[1]: Söderbaum schilderte Berzelius' Werden und Wachsen von 1779 bis 1821; Kahlbaum und Schaer brachten in dem Lebensbilde Ch. F. Schönbein's (1799 bis 1868) ein Blatt zur Geschichte des 19. Jahrhunderts und Edv. Hjelt hat die Briefe J. Berzelius' an G. Magnus in schwedischer Sprache herausgegeben[2].

Einer Würdigung der Entwickelung J. H. van't Hoff's begegnen wir in der Festschrift, die E. Cohen anläfslich des 25. Doctorjubiläums seines Lehrers erscheinen liefs[3].

Die literarischen Hülfsmittel des organischen Experimentalforschers sind auch im letzten Jahre wesentlich bereichert worden. In erster Linie ist der Vollendung von Beilstein's grofsem Handbuch in der III. Auflage[4] zu gedenken. Die Brauchbarkeit des vier stattliche Bände von im Ganzen 6332 Seiten Text umfassenden Werkes wird wesentlich erhöht durch die Ausgabe einer zweiten Auflage von M. M. Richters's „Lexicon der Kohlenstoffverbindungen“[5], in welchem die Verbindungen in übersichtlicher Weise nach der empirischen Zusammensetzung geordnet sind. Das dieser Ordnung zu Grunde liegende Princip ist auch für die Registrirung der „Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft“, sowie von „Liebig's Annalen der Chemie“ neuerdings in Anwendung gebracht worden. Die Deutsche chemische Gesellschaft hat es sich ferner angelegen sein lassen, für die Fortsetzung des Beilstein'schen Handbuches rechtzeitig zu sorgen, indem sie ihren Generalsecretär P. Jacobson beauftragte, Ergänzungsbände zum „Beilstein“ herauszugeben. Nach den vorliegenden Proben der ersten Lieferungen scheint in der That damit der richtige Weg eingeschlagen zu sein, um für die Zukunft die Orientirung über die einzelnen Neuheiten bis zum jüngsten Datum zu erleichtern.

Von Roscoe-Schorlemmer's „Ausführlichem Lehrbuch der Chemie“ liegt ein weiterer starker Band vor. Im 5. Theile des VII. Bandes[6] haben auf 1295 Seiten Edv. Hjelt und O. Aschan die sechsgliederigen heterocyklischen Systeme bearbeitet. Wir begegnen dort u. A. den gegenwärtig im Vordergrunde des Interesses stehenden Gruppen des Pyridins, Chinolins,

[1] Leipzig, J. A. Barth, 1900. — [2] Helsingfors, G. W. Edlund, 1899. — [3] Leipzig, W. Engelmann, 1899. — [4] Hamburg und Leipzig, L. Voss, 1899. — [5] Ibid. — [6] Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1899.

einem Teile der Alkaloide, den Azinen mit der Harnsäuregruppe, den Piperazinen, Chinoxalinen, Azinfarbstoffen und Cyanursäureverbindungen. Mit Freude mufs begrüfst werden, dafs G. Schultz begonnen hat, seine „Chemie des Steinkohlentheers"[1]) in dritter, vollständig umgearbeiteter Auflage erscheinen zu lassen. Der erste Band, „die Rohmaterialien", bringt uns die in den gewöhnlichen Lehrbüchern naturgemäfs zu kurz kommenden „technischen Methoden" in genügender Ausführlichkeit.

Die Beliebtheit des „Kurzen Lehrbuches der organischen Chemie" von A. Bernthsen geht wieder daraus hervor, dafs schon die siebente[2]) Auflage erschien, die, wie die letzte, von E. Buchner mitbearbeitet wurde. Auch ins Italienische ist das Buch übersetzt worden.

Von Monographien erwähnen wir zunächst aus dem so rasch gewachsenen Gebiete der Terpenchemie das grofse Werk über „Die ätherischen Oele", welches E. Gildemeister und F. Hoffmann im Auftrage der Firma Schimmel u. Co. in Leipzig[3]) bearbeitet haben. Eine Anzahl von Mitarbeitern, lauter Specialisten, hat es ermöglicht, für das Gebiet in geschichtlicher, theoretischer und praktischer Beziehung ein Musterbuch zu schaffen.

„Die synthetischen und isolirten Aromatica" nennt J. M. Klimont[4]) ein kleines Werk, das hauptsächlich die Orientirung auf diesem Gebiete erleichtern soll. Hier müssen, wie alljährlich, noch die Geschäftsberichte der Firma Schimmel u. Co. erwähnt werden, die, im April und October erscheinend, die Neuerungen in der Fabrikation ätherischer Oele, Essenzen und der einschlägigen chemischen Präparate bringen. Für den Specialisten sind ferner Schriften von Interesse, welche der „Jononprocefs" veranlafst hat. Aufser den Entscheidungen des Landgerichts Hamburg und des Kaiserl. Patentamtes ist insbesondere von hervorragendem Interesse das Gutachten, welches A. v. Baeyer, gestützt auf ausführliche Experimente, erstattete. Bekanntlich handelte es sich hierbei um die Condensation von Citral und Aceton durch alkalische Agentien und die Umwandlung des Condensationsproductes in einen nach Veilchen riechenden Stoff durch Säuren.

Naturgemäfs werden mit dem weiteren Fortschritte der Terpenchemie auch die Harze der wissenschaftlichen Bearbeitung näher gerückt. Es sei daher hier noch auf die Monographie von K. Dieterich: „Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze nebst ihrer Chemie und Pharmacognosie"[5]) verwiesen.

---

[1]) Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1899. — [2]) Ibid. — [3]) Berlin, J. Springer, 1899. — [4]) Leipzig, E. Baldamus (Baldamus u. Mahrmann), 1899. — [5]) Berlin, J. Springer, 1900.

J. J. Bedwood's „Mineralöle und ihre Nebenproducte“ wurden von L. Singer[1]) aus dem Englischen ins Deutsche übersetzt.

Für die Entwickelung der Theorie der organischen Verbindungen sind einige kleinere Monographien von Interesse, die wir hier nur anzeigen können, indem wir uns vorbehalten, Einzelnes bei den entsprechenden Capiteln zu erwähnen:

K. Schaum: „Die Arten der Isomerie“[2]).

W. Vaubel: „Stereochemische Forschungen“, I. Band, 2. Heft (Specielle Stereochemie des Wasserstoffs, Stickstoffs und Sauerstoffs)[3]).

E. Wedekind: „Zur Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffs mit besonderer Berücksichtigung des asymmetrischen Stickstoffs in der aromatischen Reihe“[4]).

J. Thiele: „Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen“[5]).

A. Michael: „Ueber einige Gesetze und deren Anwendungen in der organischen Chemie“[6]).

Im IV. Bande der Ahrens'schen Vortragssammlung[7]) sind folgende, für den Organiker wichtige Referate erschienen:

M. Dennstedt: „Die Entwickelung der organischen Elementaranalyse.“

J. Schmidt: „Ueber die Pyrazolgruppe.“

B. Ahrens: „Das Acetylen in der Technik.“

J. Traube: „Ueber den Raum der Atome.“

M. Scholtz: „Der Einfluſs der Raumerfüllung auf den Verlauf chemischer Reactionen.“

J. Schmidt: „Ueber die Halogenalkylate und quaternären Ammoniumbasen.“

Unsere gegenwärtigen Kenntnisse über „Die cyklischen Polymethylene des Erdöls“ hat R. Wischin[8]) in übersichtlicher Weise zusammengefaſst.

W. Löb hat einen „Leitfaden der praktischen Elektrochemie“[9]) herausgegeben, in welchem eine gröſsere Zahl von Vorschriften für die Darstellung von Präparaten auf elektrolytischem Wege enthalten ist, ferner erschien von demselben Verfasser eine kleinere Broschüre: „Unsere Kenntnisse in der Elektrolyse und Elektrosynthese organischer Verbindungen“[10]) in zweiter Auflage, die gewiſs zu neuen Versuchen anregen wird.

---

[1]) Leipzig 1898. — [2]) Marburg 1899. — [3]) München, M. Rieger, 1899. — [4]) Leipzig, Veit u. Co., 1899. — [5]) Liebig's Ann. d. Chem. 306, 87—142. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. 60, 286—384. — [7]) Stuttgart, F. Enke, 1899. — [8]) Chem.-Ztg. 23, 916—926. — [9]) Leipzig, Veit u. Co., 1899. — [10]) Halle, W. Knapp, 1899.

Für das Grenzgebiet der Photochemie sind von Bedeutung die von R. Luther[1]) veröffentlichten sechs Vorträge über die chemischen Vorgänge in der Photographie und die beiden Abtheilungen des zweiten Theiles von A. Lainer's „Lehrbuch der photographischen Chemie und Photochemie"[2]), in denen sowohl die Methan-, als die Benzolderivate in ihren Beziehungen zur photographischen Chemie behandelt werden.

Die in der Richtung zum Gebiet der physiologischen Chemie liegende Grenze sei durch folgende Hinweise berücksichtigt:

M. Büchler übersetzte „Die Diastase und ihre Rolle in der Praxis von J. Effront" ins Deutsche[3]) und O. Löw fafste seine Ansichten über „Die chemische Energie der lebenden Zellen" zusammen[4]).

Auch in anderen Ländern war die literarische Thätigkeit eine lebhafte. Wir machen auf einige Neuerscheinungen hier aufmerksam:

W. A. Tilden: Short Progress of scientific Chemistry in our own times[5]).

J. H. Appleton: Easy Experiments of organic Chemistry[6]).

J. D. Hewitt: Organical chemical Manipulations[7]).

E. J. Parry: Chemistry of Essential Oils and artifical Parfumes[8]).

A. Lachman: The Spirit of organic Chemistry. An introduction to the current litterature of the subject. With an introduction by P. C. Freer[9]).

In französischer Sprache erschienen folgende Werke:

P. Freundler: La Stéréochimie[10]).

J. Dupont u. P. Freundler: Manuel opératoir de Chimie organique[11]).

L. Maquenne: Les sucres et leurs principaux dérivés[12]).

E. Charabot, J. Dupont u. L. Pillet: Les Huiles essentiels et leurs principaux constituants[13]).

E. Charabot: Les Parfums artificiels[14]).

X. Chausse: De la constitution des Alcaloides végétaux[15]).

---

[1]) Halle, W. Knapp, 1899. — [2]) Wien, R. Lechner, 1899. — [3]) Leipzig und Wien, F. Deutike, 1899. — [4]) München, E. Wolff, 1899. — [5]) London 1899. — [6]) Providence, R. I, 1898. — [7]) London 1899. — [8]) London 1899. — [9]) New-York 1899. — [10]) Paris, G. Carré u. C. Naud, 1899. — [11]) Paris 1899. — [12]) Paris, G. Carré u. C. Naud, 1899. — [13]) Paris 1899. — [14]) Ibid. — [15]) Lyon 1899.

L. Prunier: Les Médicaments chimiques. Tome II Composés organiques [1]).

J. Effront: Les Enzymes et leurs applications [2]).

Nomenclatur.

D. Vorländer [3]) empfiehlt zur Vermeidung von Verwechselungen folgende Präcisionen:

Alkyl für aliphatische und aromatische einwerthige Kohlenwasserstoffreste.

Alphyl für aliphatische Kohlenwasserstoffreste.

Aryl „ aromatische „

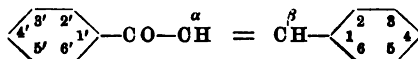
Alpharyl für die Combination aliphatisch und aromatisch, wie sie z. B. im Benzyl vorliegt. Ferner sollen die Säureradicale im Allgemeinen Acyle heifsen, woraus sich die nach Obigem ohne Weiteres verständlichen Classennamen „Alphacyle“ und „Aracyle“ ergeben.

E. Bamberger [4]) schliefst sich diesem Vorschlage von Vorländer an, nach welchem mit „Alphyl“ aliphatische und „Aryl“ aromatische Kohlenwasserstoffradicale bezeichnet werden sollen. Ob sich der Vorschlag, den Namen „Alkyl“, der sich seit langem für C_nH_{2n+1} eingebürgert hat, auch auf einwerthige Kohlenwasserstoffradicale, wie C_6H_5—, $C_6H_5.CH_2$—, auszudehnen, durchführen lassen wird, hängt natürlich vom Entgegenkommen der Autoren ab.

R. Anschütz [5]) schlägt vor, die durch Sauerstoff mit Kohlenstoff verketteten Alkyle durch ein angehängtes „o“ zu bezeichnen, statt „Methoxy“, CH_3—O—C, nunmehr „Metho-“.

Analkolid nennt C. Liebermann [6]) die Ringbildung, welche unter Austritt einer Molekel Alkohol stattfindet.

St. v. Kostanecki u. J. Tambor [7]) schlagen vor, das Benzalacetophenon, da es nicht, wie Flavon und Xanthon, rein gelbe, sondern rothstichige Farbstoffe liefert, mit dem Namen „Chalkon“ (Erz, besonders Kupfer) zu belegen und die Derivate folgendermafsen zu bezeichnen:



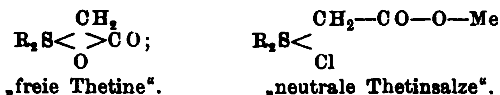
Durch die Darstellung zweier neuer Oxybenzalacetophenone sind nun die sämmtlichen möglichen Isomeren bekannt geworden, deren Schmelzpunkte folgende Zahlen aufweisen:

---

[1]) Paris 1899. — [2]) Ibid. 1898. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. 59, 247. — [4]) Liebig's Ann. d. Chem. 305, 289. — [5]) l. c. 306, 28. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 919. — [7]) l. c. 32, 1920.

	Schmp.		Schmp.
OH in 2	= 153—155°;	in 2′ =	88—89°
„ „ 3	= 150—160°;	„ 3′ =	126°
„ „ 4	= 182—183°;	„ 4′ =	172—173°.

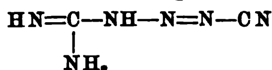
D. Strömholm[1]) hat folgende Bezeichnungen gewählt:



Mit dem Namen „Triazan" und „Triazen" bezeichnen J. Thiele und W. Osborne[2]) auf Beilstein's Vorschlag die hypothetischen Stickstoffwasserstoffe:

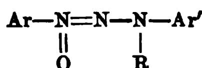


Curtius hatte dafür „Prozan" und „Prozen" vorgeschlagen. Hieraus ergiebt sich für das Diazoguanidincyanid:

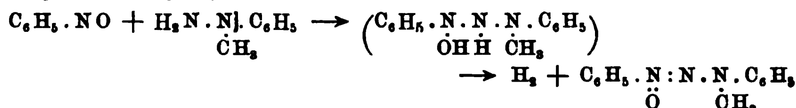


der Name Triazendicarbonsäureamidnitril oder Aminoiminomethylcyantriazen. Die Redaction der Annalen registrirt diese Körper als Triazandicarbonsäureamidinderivate.

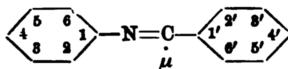
Azoamidoxyde nennen E. Bamberger und A. Stiegelmann[3]) den neuen Verbindungstypus:



dessen Repräsentanten sich aus Nitrosoarylen und asymmetrisch alkylirten Arylhydrazinen nach folgender Gleichung bilden:



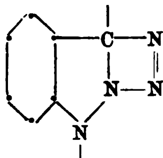
P. Ehrlich und F. Sachs[4]) schlagen vor, das einfachste Azomethin, das Benzylidenanilin, als Phenylazomethinphenyl zu bezeichnen und folgendermaßen zu beziffern:



Triazolene nennt E. Bamberger[5]) eine neue von ihm entdeckte Classe von Diazoverbindungen, die an das seiner Zeit

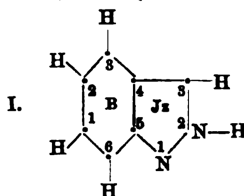
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2892. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 305, 65. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3555. — [4]) l. c., 32, 2344. — [5]) l. c., 32, 1773.

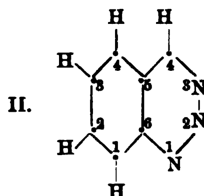
von P. Griefs für das freie Diazobenzol gewählte Formelbild erinnert:



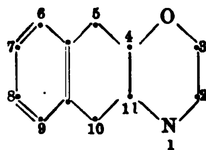
Die Bildung und Charakteristik der Verbindungen bringen wir unten bei den Ringsystemen.

Der Nomenclatur der Indazolderivate legt E. Bamberger[1]) das Schema I., dem β-Phentriazin das Schema II. zu Grunde:

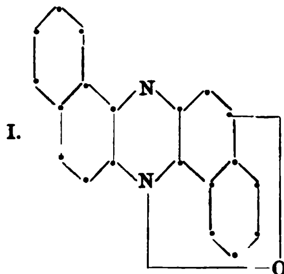


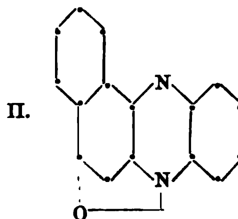


Die Substitutionsorte des Naphtalanmorpholins beziffert L. Knorr[2]) folgendermafsen:



Prasindone nennen F. Kehrmann u. W. Aebi[3]) die blaugrün bis reingrün gefärbten, einen sechsgliedrigen Anhydridring (I.) enthaltenden Indone, während die bisher bekannten dem Rosindontypus entsprechenden Körper innere Anhydride mit einem fünfgliedrigen, den Brückensauerstoff als Glied enthaltenden Ring (II.) aufweisen:





[1]) Liebig's Ann. d. Chemie 305, 290, 334. — [2]) l. c. 307, 176. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 933.

Für die Unterscheidung der Azoxazinringe schlagen A. Werner u. Th. Herberger[1]) Folgendes vor:

1. Die Stellung des Sauerstoffs ist stets mit 1 zu bezeichnen. 2. Die Stellung des dem Sauerstoffatome zunächst stehenden Stickstoffatoms wird zuerst geschrieben; wenn beide Stickstoffatome in gleicher Stellung zum Sauerstoff sich befinden, so wird die Stellung des eine Doppelbindung tragenden Stickstoffatoms zuerst angegeben. 3. Die Lage von Doppelbindungen wird durch Δ mit Zahlenindex in bekannter Weise ausgedrückt. Es ergeben sich hiernach folgende Bezeichnungen für die 16 möglichen Azoxazinringe:

2.3 — $\Delta^{2.4}$; 3.4 — $\Delta^{2.4}$; 2.4 — $\Delta^{2.4}$; 2.5 — $\Delta^{2.4}$; 2.6 — $\Delta^{2.4}$; 3.5 — $\Delta^{2.4}$;
2.3 — $\Delta^{2.5}$; 3.4 — $\Delta^{2.5}$; 2.4 — $\Delta^{2.5}$; 2.5 — $\Delta^{2.5}$; 2.6 — $\Delta^{2.5}$; 3.5 — $\Delta^{2.5}$;
2.3 — $\Delta^{3.5}$; 3.4 — $\Delta^{3.5}$; 2.4 — $\Delta^{3.5}$; 2.5 — $\Delta^{3.5}$.

M. Freund[2]) bedient sich bei seinen Untersuchungen über Thebaïnderivate folgender Namen:

„Methebenin“ = Methylthebenin $(CH_3O)_2 : C_{16}H_{11}O . NH . CH_3$.

„Methebenol“ $(CH_3O)_2 : C_{16}H_{10}O$.

„Aethebenin“ (aus Thebaïn und äthylalkoholischer Salzsäure) liefert Aethebenol:



$$\begin{matrix} C_2H_5 . O \\ CH_3 . O \end{matrix} > C_{16}H_{11}O . NH . CH_3 \longrightarrow \begin{matrix} C_2H_5 . O \\ CH_3 . O \end{matrix} > C_{16}H_{10}O.$$

Prothebenin, Prothenol sind die entsprechenden Propylverbindungen.

Isomerie.

H. Klinger hatte bekanntlich im Jahre 1878 die Isomeriefälle der Thioaldehyde auf die Energieverhältnisse in der Molekel zurückführen wollen. Trotz der Auffassung der Isomeren, die nach den neueren Arbeiten als „Ring-cis-trans“-Isomere erscheinen, hält Klinger an seiner Auffassung fest und bezeichnet die ihm vorschwebende Isomerie als „Alloergatie“[3]), von ergasia bezw. ergatia: Arbeit, Werk, That. Die „drei Kennzeichen der Alloergatie“ treffen nach ihm u. A. am Beispiel der Fumar-Maleïnsäure zu: gleiche Molekulargröfse, gleicher chemischer Bau, ungleicher Energieinhalt. Dafs der Bau im stereochemischen Sinne nicht gleich ist, „cis und trans“, erscheint dem Verfasser nicht zulässig, indem er meint, dafs wir „über die räumliche Anordnung der Atome in diesen Molekeln nichts mit Sicherheit, vielleicht sogar mit Sicherheit Nichts wissen“.

---

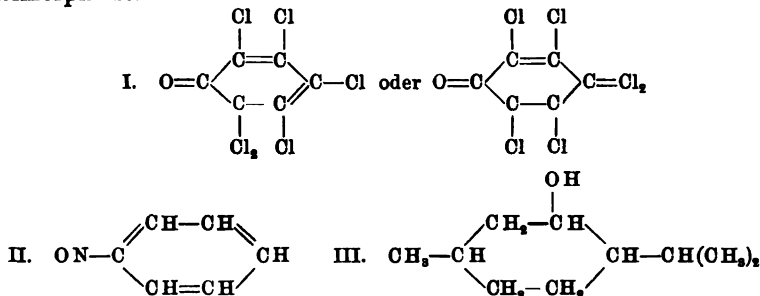
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2687. — [2]) l. c., 32, 168. — [3]) l. c., 32, 2195; vgl. E. Fromm, l. c., 2650.

Berthelot[1]) betrachtet die in ihren chemischen Reactionen sehr ähnlichen Körper:

I. Trimethylen: CH_2—CH_2—CH_2 (ringförmig) und II. Propylen: $CH_2 = CH—CH_3$

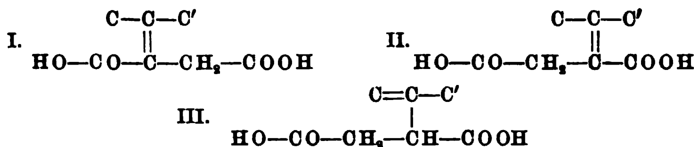
als Vertreter einer neuen Isomerieart, die er als „dynamische Isomerie“ bezeichnen möchte, weil die beiden Körper sich in calorimetrischer Beziehung stark unterscheiden. So beträgt die Bildungswärme für I.: — 17,1 Cal.; für II.: — 9,4 Cal. Mit Brom entwickelt I. + 38,5, II. nur + 29,1 Cal.; mit Schwefelsäure: I. + 25,5 und II. + 16,7 Cal.

Der Begriff der „physikalischen Isomerie“ wird bekanntlich von K. Schaum[2]) enger gefafst. Neuere Beobachtungen dieses Forschers[3]) haben ergeben, dafs Hexachlorketodihydrobenzol (I.) und Nitrosobenzol (II.) monotrop-dimorph auftreten, während für Menthol (III.) nachgewiesen wurde, dafs es monotroptrimorph ist:



Es wird noch geraume Zeit dauern, bis die Stereochemie der Molekeln in ähnlicher Weise ausgebildet sein wird, wie die der Atome, dafs man auf Grund präciser Hypothesen voraussagen kann, wann „physikalische Isomerie“ zu erwarten ist und wann nicht.

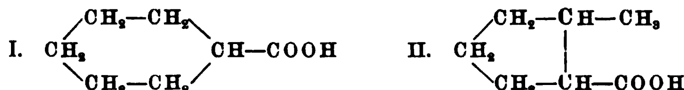
Von speciellen, der Isomerie gewidmeten Arbeiten erwähnen wir hier die Studien von H. Stobbe[4]) über ungesättigte Dicarbonsäuren aus Ketonen und Bernsteinsäureestern, bei denen die drei Typen:



[1]) Compt. rend. **129**, 483—491. — [2]) Dieses Jahrb. **8**, 112 (1898). — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. **308**, 36. — [4]) l. c., **308**, 67.

näher charakterisirt wurden. Die beiden ersten Classen geben beim Erhitzen Anhydride, während die Vertreter der III. Classe unzersetzt schmelzen.

Die Isomerie der Säuren $C_7H_{12}O_2$ ist durch die eingehenden Studien von W. Markownikoff[1]) so weit aufgeklärt, daſs I. durch Reduction der Benzoësäure entsteht, II. in der kaukasischen Naphta enthalten ist:



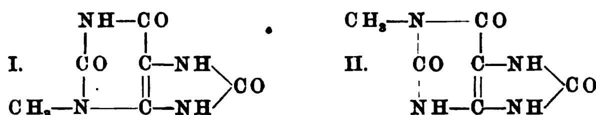
Es existirt nun noch eine Säure, der ihrer Bildung zu Folge auch die Formel II. zukommen müſste. Da sie in den Eigenschaften von der Naphtensäure abweicht, hat man es hier vielleicht mit Stereoisomerie zu thun.

Die sulfonirten Normalbuttersäuren (I.) geben ölige Natriumsalze und erleiden bei 110° Sulfonspaltung; die Natriumsalze der Isobuttersäuren krystallisiren gut. Die Isoderivate (II.) werden erst bei 170° im Rohr gespalten[2]):



Während vom ortho- und para-Amidophenol eine groſse Anzahl von Derivaten bekannt ist, wurden erst neuerdings von R. Meyer und W. Sundmacher[3]) die Abkömmlinge des meta-Amidophenols genau studirt.

Nach E. Fischer u. F. Ach[4]) sprechen alle Beobachtungen dafür, daſs in den als α-, δ- und ζ-Methylharnsäuren bezeichneten Modificationen das Methyl am Stickstoff 3 sitzt (I.):



Die Discussion der Erklärungsmöglichkeiten läuft darauf hinaus, daſs keinenfalls Polymerie vorliegt. Auch Tautomerie erscheint ausgeschlossen, so lange nicht andere Beispiele für groſse Beständigkeit der Lactame und Lactimformen aufgefunden sind. Auch die stereochemischen Erklärungen erscheinen den Autoren in hohem Maſse unbefriedigend. — „Mit dem fortschreitenden Studium der Stickstoffverbindungen stöſst man immer mehr auf Erscheinungen,

---

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 307, 373. — [2]) J. Tröger, R. Uhde, Journ. f. prakt. Chem. 59, 320. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2112. — [4]) l. c., 32, 2749.

welche nur in gezwungener Weise durch die jetzigen Anschauungen und Formeln dargestellt werden können und wo man sich des Gefühls nicht erwehren kann, dafs die Wirklichkeit mit unserer Formulirung nur noch in losem Zusammenhange steht."

Diese Isomerieverhältnisse werden noch dadurch dunkler, dafs R. Behrend u. E. Dietrich [1]) aus ihren Versuchen zu dem Schlusse kommen, das Methyl der δ-Säure sitze am Stickstoff 1 (II.) und dafs danach auch diese Position für die beiden als α- und ζ- bezeichneten Formen anzunehmen sei.

Die sonstigen zahlreichen Einzelbeobachtungen über Isomerieverhältnisse sind entweder rein stereochemischer Natur oder weisen so deutlich stereochemische Beziehungen auf, dafs wir sie im folgenden Capitel behandeln wollen.

Stereoisomerie.

I. Typus des asymmetrischen Kohlenstoffatoms.

a) Optisch active Körper.

Die Erscheinung der Multirotation, die T. M. Lowry [2]) insbesondere am Nitrocampher und π-Bromnitrocampher studirt hat, soll auf dynamische Isomerie zurückgeführt werden. Besonders beim letzten Körper erscheint dies sehr plausibel, da die beiden isomeren Formen im festen Zustande isolirt werden konnten. Den Unterschied zwischen isodynamischen und polymorphen Verbindungen sieht der Autor hauptsächlich darin, dafs bei der Umwandlung, die erstere beim Lösen erleiden, die Zeit einen erheblichen Einflufs hat. Aus demselben Grunde ist die Umwandlung fester polymorpher Stoffe schärfer.

Aus Bestimmungen von E. Rimbach [3]) über das Drehungsvermögen activer Elektrolyte in verdünnten wässerigen Lösungen geht hervor, dafs die Abhängigkeit desselben vom Dissociationsgrade bestätigt wird, dafs aber die Extrapolation des Grenzwerthes nur für starke Elektrolyte zulässig ist.

Die Beziehungen der Triboluminescenz zur optischen Isomerie hat A. Andreocci [4]) durch Beobachtungen an Santoninabkömmlingen aufzuhellen versucht. Zwei optische Antipoden verhalten sich gleich, Krystalle der racemischen Verbindungen zeigen keine Triboluminescenz, andere Regelmäfsigkeiten bedürfen noch der Bestätigung durch gröfseres Versuchsmaterial. Bemerkenswerth ist, dafs alle triboluminescirenden Santoninderivate leicht

---

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 309, 261. — [2]) Chem. Soc. Journ. 75, 211—244. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 28, 251. — [4]) Gazz. chim. 29 [I], 516.

vom amorphen in den krystallinischen Zustand übergehen und die Erscheinungen des Ueberschmelzens und der Uebersättigung zeigen.

A. Bruchjenko[1]) versuchte den Einflufs einiger Elemente auf die optische Activität aufzuklären. Folgende Amyl (Am.)-derivate wurden verglichen:

	t^0	d_0t	$[\alpha]_D$
Am. OH	18	0,818	— 4,34°
„ SH	18	1,504	+ 3,95
„ SC_2H_5	19	0,836	+ 13,75
„ SCH_3	19	0,84	+ 12,30
„ J	18	1,5045	+ 4,15
$(Am.)_2S$	20	0,8362	+ 24,52
$(Am.)_2S_2$	20	0,9234	+ 73,64

Ein Einflufs von gelöstem Schwefel war nicht zu beobachten. $Se(C_5H_{11})_2$ dreht fast zweimal stärker als die entsprechende Schwefelverbindung. Die obigen Resultate widersprechen der Guye'schen Hypothese vom „Asymmetrieproduct".

Verschiedene Untersuchungen bezogen sich auf den Einflufs der Stellungsisomerie. So haben P. Frankland u. F. M. Wharton[2]) die Methyl- und Aethylester von Benzoyl-, ortho-, meta- und para-Toluyläpfelsäuren untersucht.

Der die Linksdrehung vermindernde Einflufs ist bei dem Aethylester deutlicher als bei dem Methylester wahrzunehmen. Bei 20° ist die Reihenfolge des erniedrigenden Einflusses für beide Ester:

p-Tol > Benz > m-Tol > o-Tol.
Bei 136°: Methylester: p Tol > m Tol > Benz > o Tol.
Aethylester: p Tol > m Tol > Benz = o Tol.

Th. A. Guye u. A. Babel[3]) studirten gleichfalls den Einflufs der Kernsubstituenten im Benzol, und zwar an Amylbenzoaten und an Aniliden. Bemerkenswerth ist die Umkehrung des Drehungssinnes, die Amylorthonitrobenzoat beim Erwärmen zeigt, da bei allen anderen hier untersuchten Stoffen sonst das Erwärmen nur eine Abnahme der Drehwerthe hervorruft. Die Autoren sind der Ansicht, dafs strenge Beziehungen zwischen der chemischen Constitution und der optischen Activität sich nur für Stoffe mit einem einzigen asymmetrischen Kohlenstoffatome aufstellen lassen. Speciell wurde für die Biderivate des Benzols eine ähnliche Reihenfolge wie oben aufgestellt.

Die Homologie zeigt gleichfalls einige regelmäfsige Einflüsse. P. Frankland[4]) hat das Material übersichtlich classificirt und das Auftreten von Maxima in den einzelnen Reihen auf die Association der Verbindungen, namentlich der Anfangsglieder,

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 59, 45. — [2]) Chem. Soc. Journ. 75, 337; vgl. auch P. Frankland u. H. Aston, l. c. S. 493. — [3]) Arch. sc. phys. nat. Genève (4) 7, 23, 109. — [4]) Chem. Soc. Journ. 75, 347.

zurückgeführt. Die Association, die vermuthlich von räumlichen Verhältnissen abhängt, läfst die Drehung zu klein erscheinen.

Eine gröfsere Discussion hat sich im letzten Jahre über die Charakterisirung der Racemie, Pseudoracemie und partiellen Racemie abgespielt.

Gelegentlich der Beobachtungen über die Umwandlung des neutralen traubensauren Strychnins schlossen A. Ladenburg u. G. Doctor[1]), dafs die allgemein verbreitete Ansicht, wonach eine racemische Säure durch Zusatz einer optisch activen Base oder umgekehrt eine racemische Base durch eine optisch active Säure direct gespalten wird, eine irrthümliche ist. Es entsteht zunächst ein partiell racemisches Salz, das je nach den Temperaturbedingungen auskrystallisirt oder sich spaltet. Danach wäre die „partielle Racemie" eine ganz allgemeine Erscheinung.

Zur Entscheidung, ob eine inactive spaltbare Substanz eine racemische Verbindung (r) oder ein Gemenge der activen Componenten (dl) ist, bestimmt man die Löslichkeit der Substanz ohne und mit Zusatz einer kleinen Menge des einen activen Componenten (bei derselben Temperatur und in denselben Lösungsmitteln). Sind die Löslichkeiten verschieden, so liegt eine racemische Verbindung vor, sind sie gleich, ein enantiomorphes Gemenge.

Wenn aber die Löslichkeit der racemischen Verbindung durch Zusatz des einen Componenten eine Verminderung erfährt, die zufällig gerade durch die Menge des gelösten Componenten compensirt wird, mufs zur Entscheidung der Frage, ob „Racemie" oder „Gemisch" vorliegt, die Lösung optisch untersucht werden. Ist sie optisch activ, so liegt zweifellos eine racemische Verbindung vor, im anderen Falle ein enantiomorphes Gemenge, wobei selbstverständlich vorausgesetzt wird, dafs stets ein Bodenkörper vorhanden ist. Auf diesem Wege wurde nachgewiesen, dafs

1. Traubensäure, wie bekannt, racemisch ist: die gesättigte Lösung derselben, mit etwas d-Weinsäure versetzt, erwies sich nach einigen Stunden stark activ.
2. Natriumammoniumracemat blieb einige Stunden, nachdem die gesättigte Lösung mit etwas Natriumammonium-d-tartrat versetzt war, inactiv, ist also zerfallen in d + l-Tartrat.
3. Inactives d, l-Limonen verhält sich ebenso.
4. Inactives Coniin ist sehr wahrscheinlich racemisch.
5. Inactives Pipecolin ist gleichfalls racemisch: „flüssiger Racemkörper".

Diese Darlegungen Ladenburg's kritisirte H. W. Roozeboom[2]), indem er Löslichkeit und Schmelzpunkt als Kriteria für

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 50, 539, 864, 1822; Chem. Soc. Journ. 75, 465. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 537, 2172; Zeitschr. f. phys. Chem. 28, 494.

racemische Verbindungen, pseudoracemische Mischkrystalle und inactive Conglomerate betrachtet.

Er legt den Nachdruck auf die Lösungscurven bei constanter Temperatur, welche den Gehalt der Lösung sowohl an d- als an l-Körpern zum Ausdruck bringen. In Bezug auf die Zustände der flüssigen Körper, wie Limonen, Coniin und Pipecolin, ist der Autor der Ansicht, dafs die Löslichkeitsversuche kein geeignetes Mittel zur Entscheidung der Frage nach der Racemnatur sind; er begründet dies durch Betrachtungen, die im Allgemeinen auf der Phasenregel fufsen: Der Unterschied in der Phasenzahl, der bei festen Körpern besteht, zwischen einem inactiven Gemenge (zwei Phasen) und einer racemischen Verbindung (eine Phase) fällt eben bei flüssigen Gemischen weg.

Die theoretischen Erörterungen Roozeboom's über die Schmelzpunkte von optischen Antipoden und den Einflufs von fremden Zusätzen hat M. Centnerszwer[1]) bei seinen Bestimmungen bestätigen können. Auch in den Fällen partieller Racemie wurden indefs Erscheinungen beobachtet, die den bei den wahren racemischen Verbindungen gefundenen entsprechen.

Ferner haben sich J. S. Kipping und W. J. Pope[2]) mit der Erkennung von Racemkörpern beschäftigt.

Die Kritik der Ladenburg'schen Methode betont, dafs zwar die Schlufsfolgerungen für den Fall einer festen nichtracemischen Mischung des d- und l-Isomeren zutrifft, da es sich hier um zwei feste Phasen in Berührung mit der Lösung handelt, dafs aber die flüssigen Verbindungen augenscheinlich vom Nernst'schen Vertheilungsgesetz beherrscht werden. Im Uebrigen weisen die Verfasser auf ihre eigenen Darlegungen in dieser Frage hin[3]). Auch sie finden, dafs Ladenburg den Beweis für die racemische Natur des i-Pipecolins nicht erbracht hat.

Wir fügen hier schliefslich noch eine specielle Beobachtung über die racemische Umwandlung des Kaliumracemates hinzu, die J. H. van't Hoff und W. Müller[4]) gemacht haben.

Da häufig eine racemische Spaltung oder Vereinigung durch Temperatursteigerung von Krystallwasserabgabe begleitet ist, wurde folgende Tabelle zusammengestellt:

	Racemat	Tartrat
$C_4H_4O_6K_2$	$2H_2O$	$\frac{1}{2}H_2O$
$C_4H_4O_6(NH_4)_2$	0	0
$C_4H_4O_6Na_2$	0	$2H_2O$

Danach kann die K-verbindung beim Erhitzen unter theilweiser Abgabe des Krystallwassers sich in die Antipoden spalten, wäh-

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 29, 715. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3225. — [3]) Chem. Soc. Journ. 75, 36, 465; Chem. Soc. Proceedings (1899) 15, 73, 200. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 857.

rend beim Na-racemat die Aussicht vorliegt, dafs bei Abkühlung unter Wasseraufnahme die Spaltung erfolgt. Für das Ammoniumsalz läfst sich nichts folgern. Bei der Umwandlung des K-Salzes wurde ein metastabiles Monohydrat (vielleicht identisch mit dem von Pasteur[1]) beschriebenen rhombischen Salz) und in der Mutterlauge das Bihydrat (nach Lang[2]) monosymmetrisch) beobachtet. Beide Hydrate spalten beim Erhitzen (Mono- unweit 30°) Wasser ab. Die Umwandlung der Bihydrate tritt bei 71 bis 78° ein. Die bei etwa 80° sich abscheidenden Krystalle entsprachen der Form nach dem Kaliumtartrat.

Die Ausarbeitung praktischer Spaltungsmethoden hat mehrere Chemiker beschäftigt. Es berichteten W. Marckwald und A. Mc. Kenzie[3]) über eine principiell neue Methode zur Spaltung racemischer Verbindungen in die activen Bestandtheile. Dieselbe geht von der Ueberlegung aus, dafs ein um so beträchtlicherer Unterschied im Verhalten zweier optischer Antipoden auftreten wird, wenn bei der Reaction derselben mit einer asymmetrischen Verbindung der Verlauf von der räumlichen Lagerung der Atome in der Molekel der reagirenden Verbindungen abhängt. Als eine solche Reaction ist in besonders hohem Mafse die Esterbildung zu betrachten, wie aus dem grofsen Zahlenmaterial von Menschutkin sowie aus V. Meyer's Arbeiten über aromatische Säuren hervorgeht. Es ergab sich in Uebereinstimmung mit der Erwartung, dafs z. B. äquimolekulare Mengen von racemischer Mandelsäure und Menthol nach einstündigem Erhitzen auf 155° eine linksdrehende unveresterte Säure zu isoliren gestatten: d-Mandelsäure verestert sich also mit l-Menthol rascher als die l-Mandelsäure. Die Isolirung der d-Säure aus dem Ester durch partielle Verseifung gelang. In dem leichter verseifbaren Ester lag die d-Säure-l-Mentholverbindung vor, während der schwerer verseifbare Esterantheil die l-Säure lieferte.

In ähnlicher Weise hat P. Walden[4]) operirt:

Aus α-Brompropionsäurebromid und einer halben Molekel l-Amylalkohol resultirte nach einer halben Stunde ein Brompropionsäureamylester, der $[\alpha]_D = + 3{,}2^0$ besafs; 4 Mol. Alkohol ergaben nach andauernder Einwirkung einen Ester von $[\alpha]_D = + 2{,}99^0$ (beides mal $l = 100$). Danach scheint der erste Ester theilweise d-Brompropionsäureamylester zu enthalten.

Methylbernsteinsäure und actives Amyljodid ergaben bei ungenügender Umsetzung einen Ester $[\alpha]_D = + 1{,}5^0$, während der aus der Säure, l-Amylalkohol und Salzsäuregas erhaltene

---

[1]) Ann. Chim. et Phys. (3) 24, 453. — [2]) Ber. d. Wiener Akad. 45 [2], 33. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2130. — [4]) l. c. 32, 2703.

$[\alpha]_D = + 3{,}5^0$ besafs. Der erstere Ester mufs demnach ein Gemisch aus dem r-Säure-l-Ester mit wenig l-Säure-l-Ester sein.

Eine **praktische** Methode zur Spaltung der racemischen Verbindungen liefs sich aus diesem Versuche nicht ableiten.

E. Fischer[1]) wies auf die grofse Analogie hin, die zwischen dem Verhalten von Enzymen zu asymmetrischen Verbindungen und der obigen Spaltungsart von Marckwald und Mc.Kenzie besteht. Derselbe Autor zeigte, wie man racemische Amidosäuren[2]) spalten kann:

Da die Amidosäuren selbst gegen active Basen zu indifferent sind, werden die stärker negativen Benzoylderivate dargestellt und mittelst Strychnin und Brucin gespalten. Die Darstellung der Benzoylkörper mittelst Benzoylchlorid (erheblicher Ueberschufs) geht am besten, wenn bei Gegenwart von viel Natriumbicarbonat operirt wird. Es wurden folgende Substanzen isolirt:

Benzoylalanin, $C_6H_5.CO.NH.CH(CH_3).COOH$, Schmelzp. *r* 162—163°, *l* 147—148°, $[\alpha]_D^{20} = 37{,}5°$ wässerig alkalische Lösung,
l-Alanin, $NH_2.CH(CH_3).COOH$, Zersp. 297° (*r*. 293°), $[\alpha]_D^{20} = -9{,}68°$,
d-Alanin, „ „ 297° „ „ $+9{,}55°$.

Versuche, das r-Alanin durch Schimmelpilze zu spalten, waren unbefriedigend. Mittelst der Benzoylverbindung wurden unter Verwendung von Brucin gespalten: Asparaginsäure, Glutaminsäure und Tyrosin, während die kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthaltende Hippursäure:


$C_6H_5.CO.NH.CH_2.COOH$

entsprechend der Theorie keine Spaltung zeigte.

Die totale Synthese der beiden optisch-activen Tyrosine[3]) wurde dadurch bewerkstelligt, dafs zunächst unter Verbesserung der Vorschrift von Erlenmeyer jun. aus p-Oxy-α-benzoylamidozimmtsäure durch Reduction das racemische Benzoyltyrosin dargestellt wurde. Mittelst des Brucinsalzes wurde das Benzoyl-l-Tyrosin gewonnen und aus diesem die Benzoylgruppe mittelst Salzsäure abgespalten. Das l-Tyrosin ist identisch mit dem natürlichen. Zur Gewinnung des Benzoyl-d-Tyrosins wurde der Racemkörper in das Cinchoninsalz verwandelt. Ob das schliefslich resultirende d-Tyrosin identisch ist mit der Base, die E. v. Lippmann aus den bleichen Schöfslingen der Zuckerrüben erhalten hat, bleibt noch zu entscheiden.

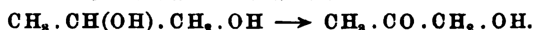
Sehr gute Erfolge erzielten W. J. Pope, S. J. Peachey, A. W. Harvey und E. M. Rich[4]) bei der Spaltung basischer Substanzen durch die Anwendung stark activer Säuren. Ins-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3617. — [2]) l. c. **32**, 2451. — [3]) l. c. **32**, 3638. — [4]) Chem. Soc. Journ. **75**, 1066, 1093, 1110.

besondere hat sich hierzu die d-Camphersulfosäure, die Bromcampher- und Amidocamphersulfosäure bewährt. Auf einzelne Erfolge werden wir im Folgenden bei den betreffenden Typen eingehen.

1. Asymmetrischer Kohlenstoff in offenen Ketten.

Aus Versuchen von A. Kling[1]) über die Oxydation von Propylglykol durch das Sorbosebacterium geht hervor, dafs die Hälfte in Acetol verwandelt wird:



$$CH_3.CH(OH).CH_2.OH \longrightarrow CH_3.CO.CH_2.OH.$$

Hierbei scheint das Bacterium von dem aus der d- und l-Form bestehenden Glykol die l-Form zu zerstören, denn bei mehrstündiger Oxydation liefs sich d-Glykol ($[\alpha_D] = +2{,}75$ bis $+ 3{,}30^0$) in der Flüssigkeit nachweisen.

P. Walden setzte seine Untersuchung[2]) über die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden fort[3]) und erforschte den Einflufs einer Reihe von Basen auf die Umkehrung des optischen Charakters bei der Hydroxylirung von halogenisirten Säuren. Kalium-, Baryumhydroxyd und Ammoniak hatten bekanntlich z. B. aus l-Chlorbernsteinsäure d-Aepfelsäure erzeugt. Die folgende Tabelle giebt die Resultate, wobei besonders hervorgehoben ist, dafs die eine Gruppe von Basen Aepfelsäuren mit derselben Drehungsrichtung, die andere entgegengesetzt drehende Aepfelsäure liefert. Zu der ersten Gruppe gehört auch das Wasser. Der activen Säure sind gewisse Mengen inactiver beigemengt, was aus der Gröfse der specifischen Drehungen deutlich ersichtlich ist.

Bernsteinsäure	Base	$[\alpha]_D$ der Aepfelsäure	Bernsteinsäure	Base	$[\alpha]_D$ der Aepfelsäure
l-Chlor . . .	Ag_2O	ca. -460^0	l-Chlor . . .	NH_4OH	ca. $+460^0$
l-Brom . . .	H_2O	„ -212^0	l-Chlor . . .	CuO	„ $+330^0$
l-Brom . . .	$TlOH$	„ -203^0	l-Brom . . .	$Co(OH)_2$	„ $+301^0$
l-Brom . . .	HgO	„ -172^0	l-Chlor . . .	$Ba(OH)_2$	„ $+170^0$
l-Brom . . .	Hg_2O	„ -130^0	l-Chlor (Brom)	$Pb(OH)_2$	„ $+170^0$
l-Brom . . .	PdO	„ -125^0	l-Chlor . . .	$NaOH$	„ $+150^0$
l-Brom . . .	Tl_2O_3	„ $\pm 0^0$	l-Chlor . . .	$Sn(OH)_2$	„ $+133^0$
l-Chlor . . .	$RbOH$	„ $+440^0$	l-Chlor . . .	$LiOH$	„ $+100^0$
l-Chlor . . .	KOH	„ $+425^0$			

Ferner wurde die gleichzeitige Wirkung mehrerer Alkalien verfolgt. Die Resultate zeigten, dafs der optische Effect der angewandten Hydroxylirungsmittel sich nicht als algebraische Summe der specifischen Wirkungen der einzelnen Basen ergiebt. Nach

[1]) Compt. rend. 129, 1252—1254. — [2]) Jahrb. 7, 125 (1897). — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1833.

obiger Tabelle hätte l-Brombernsteinsäure mit gleicher Menge $TlOH$ und KOH i-Aepfelsäure ergeben sollen, ergab aber l-Säure; 2 Mol. KOH und 1 Mol. $AgNO_3$ gab statt d-Säure l-Säure; nur 4 Mol. Ag_2O mit Ammoniak ergaben in der That d-Säure.

Aus weiteren Versuchen ging hervor, dafs eine etwaige Inversion der l-Säure in die d-Form oder der i-Säure in die active durch Kaliüberschufs (verdünnt oder concentrirt) nicht erzielt wird. Die i-Brombernsteinsäure ergab auch mit dem Gemisch KOH oder $Ag_2O + NH_3$ keine Activirung. Es wird also nicht etwa nur die eine Componente der i-Säure hydroxylirt. Auch bei Verwendung eines activen Lösungsmittels (l-Amylalkohol) bewirkte KOH in der i-Chlorbernsteinsäure keine Activirung. Die ausführliche Discussion der verschiedenen Factoren, welche die eigenartige optische Wirkung der Basen bestimmen, können wir leider hier ebensowenig bringen wie die Betrachtungen über den Mechanismus der Reaction und die theoretische Beleuchtung der die obigen Reactionen zum Kreisprocefs ergänzenden, früher beschriebenen Substitutionen der Hydroxylgruppe durch Chlor bezw. Brom[1].

Die optische Drehung der Aepfelsäure im freien Zustande und in Lösungen hat P. Walden[2] gemessen.

Die freie l-Säure dreht bei bestimmten Temperaturen rechts, bei höheren Temperaturen kann Inactivität und Linksdrehung erzielt werden. Als Lösungsmittel dienten Benzylalkohol allein, sowie in Mischung mit Benzol und mit Schwefelkohlenstoff, Ameisensäure, Aceton, Acetonbenzol, Acetophenon allein und mit Paraldehyd, Aceton und Isobutylalkohol, Aceton und Acetaldehyd, Ameisensäure und Essigsäureäthylester, Acetaldehyd und Pyridin.

Man hat es hier mit überaus complicirten Verhältnissen zu thun. Die specifische Rotation schwankt für die D-Linie von $+ 4^0$ bis $- 30{,}0^0$!

Von demselben Autor ist ferner das Verhalten der l-Aepfelsäure beim Erhitzen studirt worden[3].

Die käufliche Aepfelsäure giebt bei 100^0 ein Anhydrid:

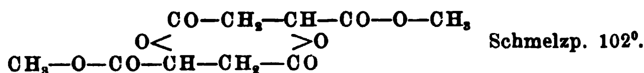


$$2\,COOH.CH_2.CH(OH).COOH - H_2O = C_5H_7O_3(COOH)_3.$$

$[\alpha]_D = -18{,}8^0$ (Aceton); $-14{,}0^0$ (Wasser), also höher als Aepfelsäure.

Bei der Veresterung mit Methylalkohol und Salzsäure entsteht l-Aefelsäuremethylester, Siedep. $143-144^0$ (b = ca. 25 mm); $[\alpha]_D = -8^0$ (100 mm Rohr); derselbe wurde identificirt durch die Ueberführung in die Acetylverbindung. Neben dem durch Spaltung des Anhydrids gebildeten Methylester entstand der Körper:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1855. — [2]) l. c. 2849—2862. — [3]) l. c. 2706.



Derselbe Ester entsteht bei der Veresterung obiger Anhydrosäure mittelst des Silbersalzes und Jodmethyl, sowie aus der unten zu beschreibenden Anhydrosäure, $C_6H_6O_4(COOH)_2$. Die dreibasische Anhydrosäure wurde durch Wasser bei 115—125° in l-Aepfelsäure zurückverwandelt.

l-Aepfelsäure giebt im Vacuum bei höherer Temperatur auch die Anhydrosäure, $C_5H_7O_8(COOH)_3$, die eine milchglasartige, undurchsichtige, weifsliche Masse darstellt, $[\alpha]_D = -16,7°$ (Wasser). Beim Eindampfen der wässerigen Lösung tritt theilweise Aufspaltung ein. Auch diese Säure wurde in den Methylester übergeführt, sowie l-Aepfelsäure aus ihr regenerirt.

Bei kürzerem Erhitzen im Vacuum erleidet demnach l-Aepfelsäure keine Inactivirung, keine stereochemische Umlagerung und keine Spaltung in Fumar- oder Maleïnsäure. Bei längerem Erhitzen im Vacuum auf 180° entsteht eine porcellanartige Masse, ein Doppelaceton, Malid:



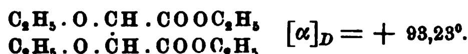
Aufnahme in Wasser und Eindampfen ändert die Drehung nur wenig: (Aceton —18,75°). Dasselbe Malid entsteht auch bei kurzem Erhitzen im Vacuum auf höhere Temperatur. Kalilauge verwandelt es in Aepfelsäure. Letztere ist, wie durch Versuche nachgewiesen wurde, im Vacuum theilweise flüchtig, wobei zugleich Fumar- bezw. Maleïnsäure mit übergehen.

Aus der Zusammenstellung des Verhaltens der Vogelbeeräpfelsäure mit dem der Crassulaceensäure (Aberson)[1]) geht hervor, dafs beide Säuren im chemischen Verhalten übereinstimmen. Da im optischen Verhalten ein Unterschied besteht, beide Säuren aber gleich stark linksdrehende Anhydride geben, ist an das Antipodenverhältnifs nicht zu denken und müssen weitere Versuche angestellt werden, um die Art der Isomerie aufzuklären.

Th. Purdie und W. Pitkeathly[2]) untersuchten verschiedene Alkyljodide in ihrer Wirkung auf Silbermalat und -tartrat. Hierbei wurden in verschiedenen Mengen Substitutionen von Hydroxyl constatirt. Die Bildung solcher Alkyloxyderivate, denen ein relativ hohes Drehungsvermögen zukommt, war schon früher aufgefallen. Nunmehr wurden isolirt aus Aepfelsäure: Aethoxy-, Isobutoxybernsteinsäure; aus Weinsäure: Diisopropoxytartrat. Auch aus den Estern der Säure konnten bei der Ver-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 1433. — [2]) Chem. Soc. Journ. 75, 153—161.

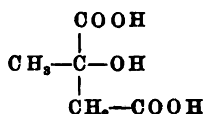
wendung von Silberoxyd und Alkyljodid die Alkyloxykörper gewonnen werden. Das Drehvermögen ist recht beträchtlich, z. B. beim d-Diäthoxybernsteinsäureäthylat:



$$\begin{matrix} C_2H_5.O.CH.COOC_2H_5 \\ C_2H_5.O.CH.COOC_2H_5 \end{matrix} \quad [\alpha]_D = +\ 93{,}23^\circ.$$

Die starke Vermehrung der Drehgröfse findet sich nur bei den Estern und Säuren, nicht aber bei den Salzen.

Die α-Methyläpfelsäure = Citramalsäure,



haben W. Marckwald und S. Axelrod[1]) mittelst des Brucinsalzes aus der racemischen Säure erhalten.

Die d-Säure ergab für das Na-Licht folgende Werthe:

	I	II	III	IV	V	VI
$[\alpha]$ =	31,1°	30,8°	27,5°	27,73°	25,25°	25,90°
Proc. =	49,3	35,5	26,5	14,47	7,89	4,04

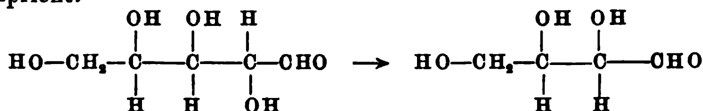
Die Activirung der Säure ist insofern bemerkenswerth, als hier eine Combination vorliegt, die kein Wasserstoffatom mehr in directer Bindung mit dem asymmetrischen Kohlenstoff enthält.

Gelegentlich der Studien über einige complexe Salze der Aepfelsäure und Weinsäure fanden A. Rosenheim und H. Itzig[2]), dafs man in den Berylliumsalzen ein ausgezeichnetes Mittel zur Erhöhung der Drehung hat. So beträgt z. B. die Molekulardrehung der K-, Na- und NH_4-di-Berylliumtartrate 225,3 bis 241,7°.

Aus besonderen Vergleichsmessungen ergab sich, dafs solche complexe Verbindungen des Berylliums nur bei mehrbasischen Oxysäuren, ihren Salzen und Estern auftreten.

A. Wohl[3]) beschäftigte sich mit dem Abbau der l-Arabinose.

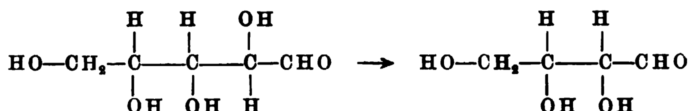
Ueber das Oxim, Nitril etc. wurde die l-Erythrose erhalten, die in ihrer Configuration der Mesoweinsäure bezw. dem Erythrit entspricht:



Die d-Erythrose hat O. Ruff[4]) durch Abbau der d-Arabinose

---

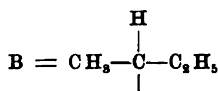
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 712. — [2]) l. c. 32, 3424. — [3]) l. c. 32, 3666. — [4]) l. c. 3672—3681.



gewonnen. Die ihr entsprechende d-Erythronsäure ist wahrscheinlich identisch mit der von Lippmann in den Melassen der Zuckerfabriken aufgefundenen Trioxybuttersäure. Die d-Erythrose liefert bei der Reduction den inactiven Erythrit.

C. Neuberg[1]) empfiehlt als Reinigungsmittel für die Osazone das Pyridin, in dem diese Körper leicht löslich sind. Als Fällungsmittel können dienen: Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, Ligroin, Aether, manchmal auch Wasser. Die Drehwerthe für 0,2 g Osazon in 4 ccm Pyridin + 6 ccm Alkohol zeigen, daſs das glucuronsaure p-Bromphenylhydrazin alle Osazone übertrifft: aus der Bestimmung $-7^0 25'$ ergiebt sich $[\alpha]_D^{20^0} = -369^0$.

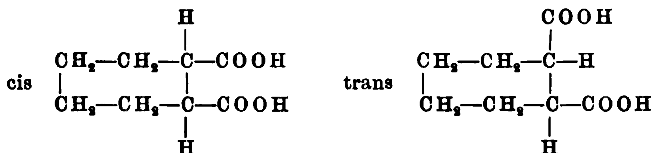
Optisch active secundäre Butylthioharnstoffe hat J. Gadamar[2]) erhalten, indem er mittelst Myrosin aus Löffelkraut Butylsenföl (I) darstellte. Dieses Senföl ist rechtsdrehend $[\alpha]_D = +55{,}27^0$. Das hieraus gewonnene Butylamin (II) war stets inactiv. Der secundäre Butylthioharnstoff (III) dreht in Alkohol ca. 23^0 nach rechts, der Dibutylthioharnstoff (IV) in alkoholischer Lösung 41^0 nach rechts.



I. B.N:C:S; II. $B.NH_2$; III. $B.NH.CS.NH_2$; IV. B.NH.CS.NH.B

2. Asymmetrischer Kohlenstoff im Ringe.

Mit den Hexahydrophtalsäuren haben sich A. Werner und H. E. Conrad[3]) beschäftigt:



Die Autoren discutiren zunächst die Frage, ob im Hexamethylenring die sechs Kohlenstoffatome in einer oder mehreren Ebenen liegen. Da die Cishexahydrophtalsäure nicht in optisch active Componenten gespalten werden konnte, hat es den Anschein, als

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3384. — [2]) Arch. Pharm. 237, 92. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3046.

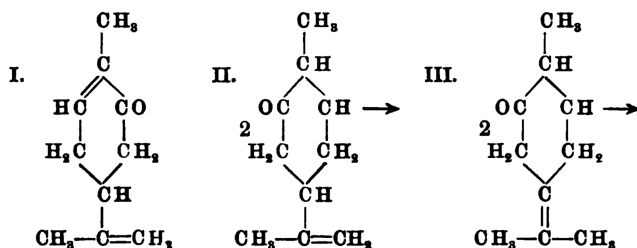
ob die Hexamethylenkohlenstoffe nicht im Sinne von Sachsse[1]) in zweierlei Art räumlich stabil gelagert sind. Die Spaltung der Transsäure gelang mit Hülfe der Chininsalze. Die activen Säuren schmelzen bei 179—183°, die racemische Verbindung bei 215°. Die Drehung ist nicht sehr grofs: $[\alpha]_D = + 18,2°$ bezw. $— 18,5°$. Die Anhydride beider activen Säuren schmelzen bei 164°, r-Anhydrid bei 140°. Die Anhydride drehen im anderen Sinne als die Säure: $\alpha_D = — 76,17°$ bezw. $+ 75,8°$. Die Dimethylester schmelzen unter 0° (r-: 33°) $\alpha_D = + 28,7°$ bezw. $— 29,6°$; die Methylestersäuren schmelzen bei 39° (r-: 96°) $\alpha_D = + 26,5°$ bezw. $— 24,8°$.

Bei der Reduction des Carvons erhielt O. Wallach[2]) das Dicarvelon, ein bimolekulares Keton, das in einer als α- bezeichneten Modification sowohl aus d- als l-Carvon entsteht. Die optischen Antipoden wurden zur racemischen Form vereinigt. Die β-Form, gleichfalls in den drei Modificationen erhältlich, wurde aus den α-Formen durch Anlagerung und Abspaltung von Bromwasserstoff erhalten.

Durch Schwefelsäure erleiden die α-Formen eine Isomerisation zu einer γ-Reihe. Die Eigenschaften erhellen aus folgender Tabelle:

		d	*l*	*i*
α	Schmelzp.	148°	148°	120°
	$[\alpha]_D$	— 73,9°	+ 73,3°	0
β	Schmelzp.	206—207°	206—207°	168°
	$[\alpha]_D$	+ 79,2°	— 82,6°	0
γ	Schmelzp.	126°	126°	112°
	$[\alpha]_D$	— 213,4°	+ 236,8°	0

Die Deutung der Isomerieverhältnisse liegt noch nicht ganz klar. Aus der Carvonformel I würde sich für die α-Gruppe II, für die β-Gruppe III ergeben:

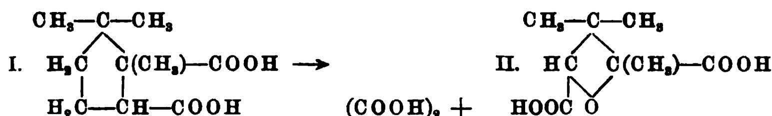


während für die γ-Gruppe eine Verschiebung der Aethylenbindung in den Ring und vielleicht eine Enolisirung anzunehmen ist.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 23, 1363. Zeitschr. f. physiol. Chem. 10, 228. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 305, 223, 261.

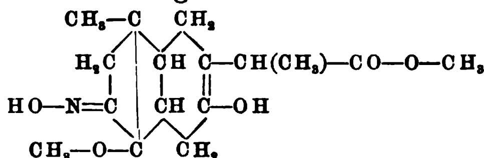
L. Balbiano äufserte sich über die Constitution der Camphersäure[1]).

Die Bredt'sche Formel wird gegenüber den Discussionen von L. Bouveault[2]) und W. H. Perkin jun.[3]) vertheidigt. Nachgewiesen wird experimentell, dafs Camphersäure (I) bei der Oxydation für jede Molekel der Säure $C_8H_{12}O_5$ (II) eine Molekel Oxalsäure liefert:



Die Säure $C_8H_{12}O_5$ ist racemisch. Penicillium glaucum spaltet sie nicht. Dagegen gelang die Spaltung mittelst der Chininsalze. Der schwerer lösliche Antheil ergab die d-Säure, Schmelzp. 119°; $[\alpha]_D = + 5{,}48^0$ (13,116 Proc.; 50 ccm Rohr: $\alpha = + 3{,}6^0$). Die alkoholische Mutterlauge des Chininsalzes lieferte die l-Säure, die nicht ganz farblos erhalten wurde. Schmelzp. 117—119°; $[\alpha]_D = 3{,}35^0$ (11,9334 pet. 50 ccm Rohr: $\alpha = - 2^0$).

Bei der Oximirung des Santonsäuremethylesters ($[\alpha]_D = - 52{,}33^0$) erhielt E. Wedekind[4]) zwei Producte, von denen das eine die normale Verbindung:

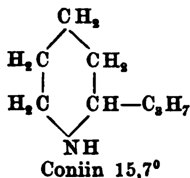


darstellt; dieses schmilzt bei 158—159° und dreht in alkoholischer Lösung nach links: $[\alpha]_D = - 40{,}6^0$. Der zweite Körper enthält eine Molekel Wasser, das nicht als Krystallwasser austreibbar ist. Er schmilzt bei 193—194°; $[\alpha]_D = + 18{,}15^0$. Bei den Spaltungsversuchen mit verdünnter Schwefelsäure trat Verseifung ein. Die Oximidogruppe blieb erhalten, wobei Unterschiede in Bezug auf Gröfse und Vorzeichen der Rotation beobachtet wurden. Das erste Oxim war nach halbstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure inactiv, nach $1^1/_2$ Stunden war Inversion eingetreten $[\alpha]_D = + 21{,}62$ (7,6 proc. Lösung); nach drei Stunden 42,5° (1,6 proc.); dieser Werth erschien weiterhin constant. Das zweite Oxim ergab eine Steigerung der Drehgröfse bis auf + 72°, als es analog behandelt wurde.

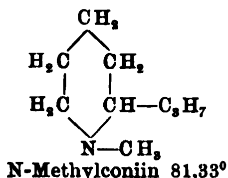
Während die Anlagerung von Alkylen an den α- oder β-Kohlenstoff des Piperidinringes eine verhältnifsmäfsig ge-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1017. — [2]) Bull. soc. chim. 17, 990. — [3]) Chem. Soc. Journ. 73, 796. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1411.

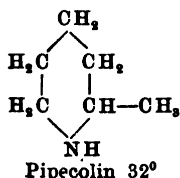
ringe Steigerung der optischen Activität hervorruft, äufsert sich der Ersatz des Imidwasserstoffs durch Alkyl sehr bedeutend:



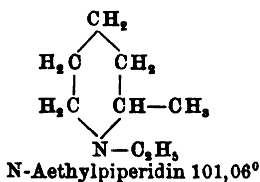
Coniin 15,7°



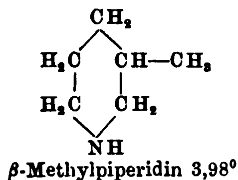
N-Methylconiin 81,33°



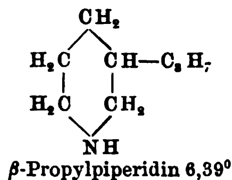
Pipecolin 32°



N-Aethylpiperidin 101,06°



β-Methylpiperidin 3,98°

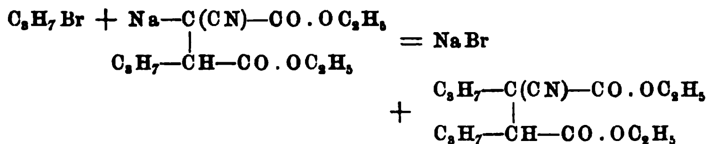


β-Propylpiperidin 6,39°

W. Hohenemser und R. Wolffenstein[1]) sind der Ansicht, es sei nicht ausgeschlossen, dafs der stark richtende Einflufs, den das Stickstoffatom auf das Drehungsvermögen in den vorliegenden tertiären Basen gegenüber den secundären ausübt, direct zusammenhängt mit dem erheblichen Anwachsen des Stickstoffvolumens beim Uebergang vom secundären in den tertiären Zustand.

b) Optisch-inactive Körper.

Von der Diisopropylbernsteinsäure, die K. Auwers[2]) nur in einer Modification erhalten konnte, haben neuerdings W. A. Bone und C. H. G. Sprankling[3]) zwei Formen isolirt. Diese bilden sich bei der Hydrolyse des aus Isopropylbromid und Natriumisopropylcyanbernsteinsäureesters erhältlichen Esters:

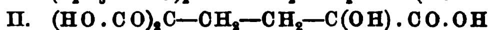


[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2520. — [2]) Jahrb. 6, 143 (1896). — [3]) Proc. Chem. Soc. 15, 149.

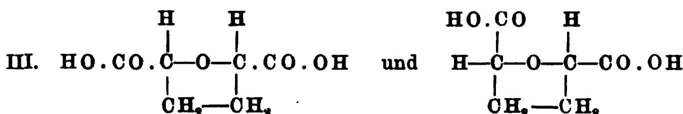
Die trans-Säure schmilzt bei 226° ($K = 0{,}0108$), die cis-Säure bei 171—172° ($K = 0{,}2255°$). Von beiden Säuren existiren eigene Anhydride. Das trans-Anhydrid wird durch Essigsäureanhydrid in das der cis-Form übergeführt. Dafs in der cis-Säure die Carboxyle sehr nahe an einander gedrängt sind, geht aus dem hohen K-Werthe hervor. Diese elektrolytische Dissociationsconstante ist die höchste, die seither bei alkylirten Bernsteinsäuren beobachtet wurde.

B. Lean[1]) hat den ersten Fall von cis-trans-Isomerie am hydrirten Furanring constatirt. Der Dibrombutantetracarbonester (I) lieferte bei der Verseifung ein Monolacton (II), welches unter Kohlensäureabgabe in die Tetrahydrofurfurandicarbonsäure (III) überging.



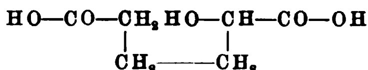




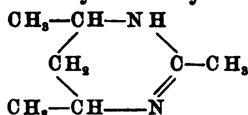


Schmelzpunkte 123—125° und 93—95°.

Die niedriger schmelzende Säure steht in genetischem Zusammenhange zu dem einzigen Monohydrat, Schmelzpunkt 63—64°, dem die folgende, nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthaltende Formel zukommen dürfte:



Das Anhydrotrimethyltetrahydropyrimidin:

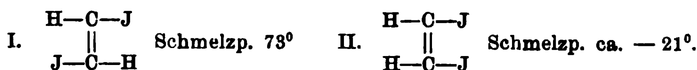


existirt in zwei Formen, die G. Harries und T. Haga[2]) durch die Eigenschaften ihrer Salze charakterisirt haben.

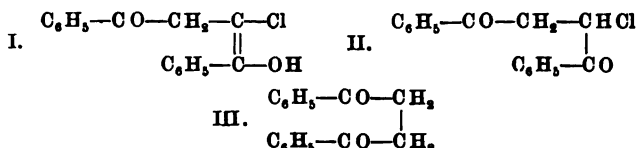
II. Typus der Aethylenbindung.

E. H. Keiser[3]) erhielt aus Acetylen und Jod neben dem bekannten Jodid I ein flüssiges Isomeres, dem er die Formel II ertheilt:

[1]) Proc. Chem. Soc. 15, 197. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1194. — [3]) Amer. chem. Journ. 21, 261.

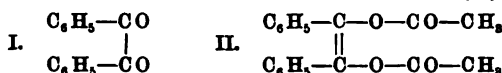


Ob die beiden Formen des Chlordiphenacyls (I), Schmelzp. 117° und Schmelzp. 154—155°, auf cis-trans-Isomerie oder Tautomerie (II) zurückzuführen sind:



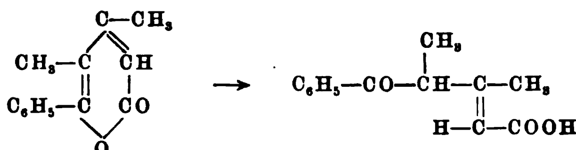
lassen C. Paal und H. Stern[1]) unentschieden. Aus beiden Formen wurde bei der Reduction Diphenacyl (III) erhalten. Das entsprechende Jodderivat konnte nur in einer Form isolirt werden.

Aus Benzil (I), Essigsäureanhydrid, Schwefelsäure, Eisessig und Zinkstaub entstehen zwei Stilbendiacetate (II):



Die schwer lösliche Form schmilzt bei 153°, die andere bei 120°. Umlagerungsversuche waren erfolglos[2]).

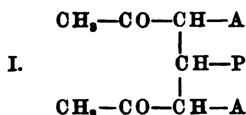
Aus Dimethylphenylcumalin erhielt U. Bossi[3]) zwei Dimethylbenzoylcrotonsäuren:



Dieselben werden als fumaroid, Schmelzp. 101°, und als maleïnoid, flüssig, bezeichnet. Salzsäure führt die letztere Form theilweise in die erstere über.

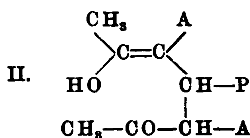
Die sechs theoretisch möglichen inactiven Benzalbisacetylacetone hat R. Schiff[4]) dargestellt und ihre Configurationsbestimmungen zu begründen versucht.

A bedeutet Acetyl; P Phenyl.

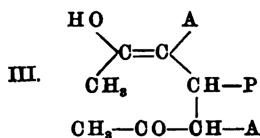


[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 531. — [2]) J. Thiele, Liebig's Ann. d. Chem. 306, 143. — [3]) Gazz. chim. ital. 29, I, 1. — [4]) Liebig's Ann. d. Chem. 309, 206.

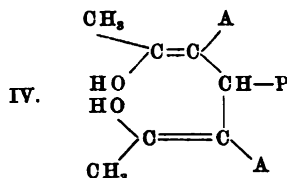
Diketo; sehr unbeständig, Schmelzpunkt 163°. Eisenchlorid färbt weder in der Kälte noch in der Hitze.



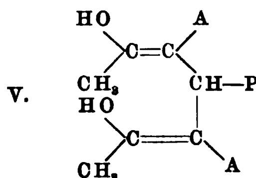
Trans-keto-enol; Schmelzp. 182°. Eisenchlorid färbt in der Kälte erst nach langer Zeit, in der Wärme sogleich.



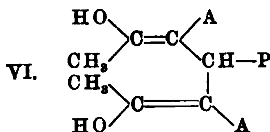
Cis-keto-enol; Schmelzp. 123°, verhält sich ähnlich wie II.



Trans-trans-Dienol; Schmelzp. 91°, entsteht aus II, wird von Eisenchlorid sofort tiefroth gefärbt.



Cis-trans-Dienol; Schmelzp. 93°, entsteht aus III, Eisenchlorid färbt sofort.



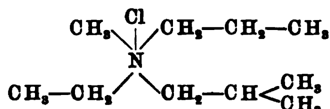
Cis-cis-Dienol, Schmelzp. 125°; Eisenchlorid färbt sofort.

Aufserdem wurden noch eine bei 168° und eine bei 110 bis 112° schmelzende Modification beobachtet. Diese stellen wahrscheinlich den allelotropen Gleichgewichtszustand von II und IV bezw. III und V dar.

III. Typus des asymmetrischen Stickstoffs.

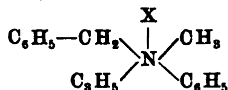
Die Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffs hat im letzten Jahre einen bedeutenden Fortschritt erzielt.

J. A. Le Bel[1]) hat nunmehr die von W. Marckwald[2]) angezweifelte optische Activität des Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorids durch genauere Angaben der Cultureinzelheiten aufser Zweifel gestellt:



Das Mifslingen mancher Versuche ist vermuthlich auf die Anwesenheit der giftigen sogenannten β-Verbindung, die manchmal vorherrscht, zurückzuführen. Als spaltender Mikroorganismus fungirte Penicillium glaucum. Die Cultur gedeiht besonders in essigsaurer Lösung.

Durch systematische Untersuchung der Addition von Halogenverbindungen an secundäre und tertiäre Basen hat E. Wedekind[3]) einmal die Frage nach der Raumerfüllbarkeit am fünfwerthigen Stickstoff zu klären unternommen und in dieser Beziehung bemerkenswerthe Resultate erzielt, dann aber namentlich die Existenz von Stereoisomeren beim vollständig asymmetrischen Stickstoff nachgewiesen. Durch gleichzeitige eingehende krystallographische Beobachtungen von A. Fock sind diese interessanten Gebilde scharf charakterisirt worden. Zur Zeit existiren je zwei Paare von Chloriden, Bromiden und Jodiden (X) des Benzylallylmethylphenylammoniums

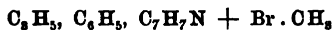


Die der α-Reihe angehörigen Salze sind unter einander völlig isomorph. Sie entstehen bei folgender Reihenfolge der Verkettung:



$CH_3, C_6H_5, C_7H_7N + Br.C_3H_5$ oder $CH_3, C_6H_5, C_3H_5N + Br.CH_2.C_6H_5$.

In der β-Reihe, bei der die Reihenfolge:



$C_3H_5, C_6H_5, C_7H_7N + Br.CH_3$

eingehalten wurde, sind Chlorid und Bromid gleichfalls isomorph, während für das Jodid vorläufig die isomorphe Modification noch fehlt. Dasselbe scheint dimorph aufzutreten.

---

[1]) Compt. rend. **129**, 548. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 560. — [3]) l. c. **32**, 511, 517, 722, 1409, 3561.

Nachdem von Wedekind auch die genetischen Beziehungen der einzelnen Angehörigen der beiden Reihen experimentell aufgeklärt wurden, glückte es W. J. Pope und S. J. Peachey[1]), durch Umsetzung mit d-camphersulfosaurem Silber von der α-Reihe die optischen Antipoden zu isoliren. Das zuerst ausfallende Salz liefert die d-, das leichter lösliche die l-Form. Folgende Daten mögen die Activität illustriren:

		J	Br
$[\alpha]_D$	d	$+52,4^0$	$+68,6^0$
	l	$-51,4^0$	$-67,3^0$

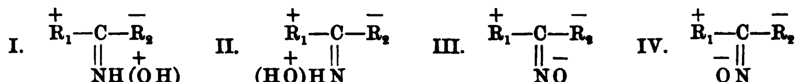
Das zur Spaltung dienende α-Jodid wird nicht als racemisch, sondern als gewöhnliches pseudoracemisches Gemisch der d- und l-Form angesprochen. In der β-Reihe ist die Spaltung in optisch-active Körper nicht geglückt.

Auf die Beschreibung anderer isomerer Formen, die sich bei der Wahl anderer Basen ergaben, sowie auf die theoretische Verwerthung des Materials für die Begründung von „Stickstoffmodellen" kann hier nur hingewiesen werden[2]).

IV. Typus der Gruppe C=N.

Die Erörterung der elektrostatischen Verhältnisse führt bei den Oximen, die ja sowohl sauren als basischen Charakter besitzen, dazu, dafs sie je nach der Reaction des Lösungsmittels bald als Kationen, bald als Anionen fungiren müssen[3]).

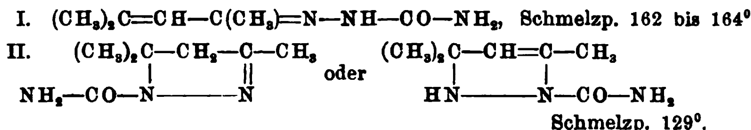
Denkt man sich danach die positive bezw. negative Ladung am Sauerstoff localisirt, so erhält man folgende Schemata:



In saurer Lösung wird I, in alkalischer Lösung II am stabilsten sein. Der Unterschied von R_1 und R_2 braucht nicht absolut zu sein, er kann auch in lediglich gröfserer oder geringerer Aufnahmefähigkeit für die elektrischen Ladungen bestehen. Die aus den Dissociationsconstanten anderer R-Verbindungen abgeleitete Scala stimmt im Wesentlichen mit der von Hantzsch aus den chemischen Beziehungen der Radicale zur Oximgruppe abgeleiteten Scala der Stabilität überein. Für die freien Oxime ergiebt sich aus Ueberlegungen und aus Thatsachen, dafs die Stabilität sich so äufsert, als ob eine positive (Kation-) Ladung am Oximsauerstoff eingetreten wäre.

[1]) Compt. rend. 129, 767; Chem. Soc. Journ. 75, 1127. — [2]) E. Wedekind in der oben S. 88 citirten Monographie. — [3]) R. Abbey, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 291.

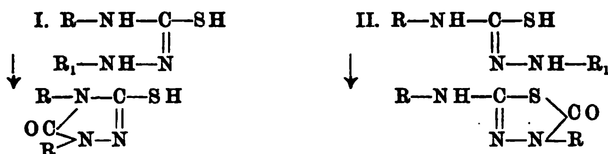
Während **Mesityloxyd** mit Hydroxylamin zwei stereoisomere Oxime giebt, stehen die beiden Semicarbazone im Verhältnifs der Structurisomerie:



Ersteres wird durch Säuren in die Componenten zerlegt, letzteres nicht[1]).

W. **Marckwald** setzte seine Untersuchungen über stereoisomere Thiosemicarbazide fort[2]).

Die Unterscheidung der labilen Antiform I von der stabilen Synform II wird auch bei kleinen Mengen sicher durch die Phosgenreaction erzielt. Die Antiform liefert nach der Umsetzung eine Ammoniaklösung, in der Salzsäure eine voluminöse Fällung von Imidobiazolonylmercaptan hervorruft:



Diese Verhältnisse gelten für die Diphenylsemicarbazide, ($R = C_6H_5$), während die acylirten Thiosemicarbazide ($R_1 = CO{-}X$), die nur in einer Form existiren, Umwandlungsproducte ergeben, die auf einen Uebergang der Synform in die Antiform hinweisen. Die alkylirten Thiosemicarbazide ($R_1 = C_nH_{2n+1}$) existiren gleichfalls nur in einer Form, ihnen dürfte die Antiform als stabile zukommen. Es wurden an einer gröfseren Reihe von Einzelfällen folgende Regeln aufgefunden:

I. Phenylhydrazin vereinigt sich mit Senfölen stets zu labilen Thiosemicarbaziden der Antiform, die sich durch Erhitzen oder durch Kochen mit Spuren von Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung zur stabilen Synform umlagern.

II. Ist die Parastellung des Phenylhydrazins besetzt, so verhalten sich die Hydrazine wie die Muttersubstanz.

III. Ist die Ortho- oder Metastellung besetzt, so entstehen nur stabile Thiosemicarbazide der Synform.

IV. Von der Natur des Senföls, ob aliphatisch oder aromatisch, ob in o-, m- oder p-Stellung substituirt, ist die

---

[1]) M. Scholtz, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 610; C. Harries und F. Kaiser, l. c. **32**, 1338. — [2]) l. c. **32**, 1081—1089; vergl. l. c. **25**, 3098.

Fähigkeit zur Bildung stereoisomerer Thiosemicarbide völlig unabhängig.

V. Die labilen Verbindungen der Antiform schmelzen stets niedriger als die stabilen Synformen.

VI. Secundäre Hydrazine sind zur Bildung von stereoisomeren Formen nicht befähigt.

Bemerkenswerthe Ausnahmen von diesen Regeln in der Naphtalinreihe sind vielleicht auf eigenthümliche räumliche Behinderungen zurückzuführen: α-Naphtylsenföl ist nicht befähigt, die Antithiosemicarbazide zu bilden, die aus β-Naphtylsenföl erhältlichen Antikörper sind aufserordentlich labil, mittelst Phenylhydrazin konnte die Antiform überhaupt nicht erhalten werden.

Versuche, Hydroxyl- und Alkyloxythioharnstoffe in stereoisomeren Formen zu erhalten, waren erfolglos.

Bei Versuchen, die Aether der Knallsäure (I) darzustellen, gewann H. C. Biddle[1]):

I. R—O—N=C II. $R—O—N=CH—NH_2$ bezw. R—O—NH—CH=NH

Additionsproducte derselben, z. B. die Isouretinäther II, ferner die Derivate der Formhydroximsäure:

$C_6H_5—CH_2—O—N=CH—O—C_2H_5$ und $C_6H_5—CH_2—O—N=CH—O—CO—CH_3$,

die in je zwei raumisomeren Modificationen erhalten wurden.

V. Typus der Gruppe N=N.

Aus Untersuchungen von A. Hantzsch, M. Schümann und A. Engler[2]) über Antidiazohydrate und primäre Nitrosamine geht hervor, dafs alle Salze des Typus I, soweit sie ein gleichartiges Verhalten zeigen, als Antidiazotate II aufgefafst werden müssen, dafs die freien Wasserstoffverbindungen aber in zwei physikochemisch und auch reinchemisch scharf gesonderte Classen zerfallen, die wirklichen Diazohydraten III und wirklichen primären Nitrosaminen IV entsprechen:

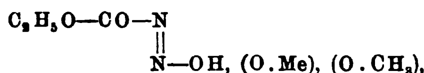
I. $R.N_2O.Me$ II. R—N=N—O—Me III. $R_1—N=N—OH$ IV. $R_2—NH—NO$.

Je nach der Natur von R ist also die Combination von N_2OH nur als Diazohydrat oder nur als Nitrosamin beständig. Erstere charakterisiren sich als Elektrolyte von saurer Reaction und bestimmbarer Affinitätsconstante, direct salzbildend mit trockenem Ammoniak, direct reagirend mit Phosphorchloriden und Acetylchlorid. Als sicheres Beispiel wird das sogenannte Nitrosourethan, sowie die untersalpetrige Säure aufgeführt.

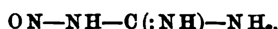
[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 310, 1. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1703—3148; vergl. J. W. Brühl, l. c. 32, 2177.

Die Nitrosamine (Pseudodiazohydrate) sind Nichtleiter ohne Indicatorreaction; nicht direct, sondern erst nach der Umlagerung mit trockenem Ammoniak salzbildend; bei gewöhnlicher Temperatur von Phosphorpentachlorid und Acetylchlorid nicht verändert, also vergleichbar den echten Nitrokörpern. Hierher gehören die seither als Isodiazohydrate bezeichneten Benzolderivate, deren Name abgeändert werden mufs, ferner wahrscheinlich auch die entsprechenden heterocyklischen Verbindungen, z. B. der Thiazol- und Harnsäuregruppe. Wirkliche Nitrosaminsalze: C_6H_5—N(Me)—NO, scheinen aber überhaupt nicht zu existiren. Die Untersuchung erstreckte sich auf:

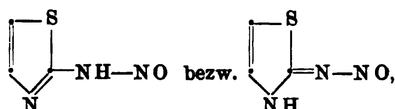
Antidiazomethan:



Nitrosoguanidin:



Diazothiazolhydrate erscheinen als Nitrosamine:



ebenso Diazouracil.

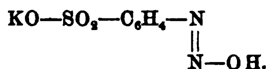
Paranitroantidiazobenzol-Natrium, -Kalium:



Parabromphenylnitrosamin:



Beim diazosulfanilsauren Salz bleibt die Classificirung unentschieden. Wahrscheinlich ist es ein Antidiazohydrat:



Tautomerie.

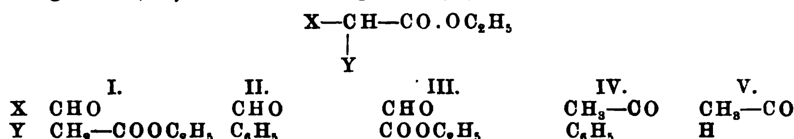
In seiner dritten Abhandlung über Tautomerie schlägt L. Knorr[1]) vor, tautomere Substanzen, welche als Gemische von wechselseitig sich umlagernden Isomeren erkannt worden sind, als „allelotrope“ Gemische zu bezeichnen. Die „Pseudomerie“ stellt einen

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 306, 336.

Grenzfall der „Allelotropie" dar und alle Tautomerieerscheinungen müssen als Allelotropie oder Pseudomerie gedeutet werden. Ueber die genau untersuchten fünf Formen des Diacetbernsteinsäureesters ist schon berichtet worden[1]). Die Stabilitätsgrenzen derselben scheinen mit den Schmelzpunkten zusammenzufallen.

Die in Lösungen stattfindenden Erscheinungen der Tautomerisation haben sich nach J. W. Brühl[2]) als sehr brauchbar erwiesen, um die Lösungsvorgänge an sich zu untersuchen. Hierbei konnten drei verschiedene Arten von Medien unterschieden werden: I. solche, die aufserordentlich wenig wirken, z. B. Chloroform; II. sehr schwach und langsam tautomerisirende: Benzol, Bromnaphtalin, Schwefelkohlenstoff; III. alkoholische, die das Enol verhältnifsmäfsig schnell ketisiren. Auf die interessanten Beziehungen zur Ionentheorie und zur Dielektricität kann hier nicht eingegangen werden.

Den Einflufs der Lösungsmittel auf die Constitution des Acetessigesters und ähnlicher Substanzen hat W. Wislicenus[3]) untersucht und gefunden, dafs beim Formylbernsteinsäureester (I), Formylphenylessigester (II), Formylmalonester (III), α-Phenylacetessigester (IV) und Acetessigester (V) dasselbe Gesetz herrscht:

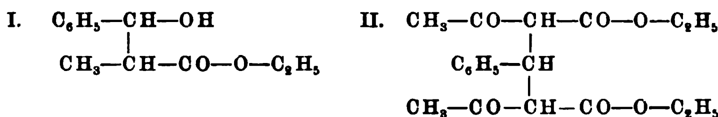


$$X{-}CH{-}CO.OC_2H_5$$
$$|$$
$$Y$$

	I.	II.	III.	IV.	V.
X	CHO	CHO	CHO	$CH_3{-}CO$	$CH_3{-}CO$
Y	$CH_2{-}COOC_2H_5$	C_6H_5	$COOC_2H_5$	C_6H_5	H

Aus dem Vergleich von Methylalkohol, Aethylalkohol, Aether und Benzol nach einer colorimetrischen Methode, die auf der Eisenchloridfärbung beruht, ergab sich, dafs nicht oder schwach dissociirende Lösungsmittel die Enolform begünstigen bezw. erhalten. Dem Grade nach ist die Wirkung aber sehr verschieden.

R. Schiff[4]) berichtigte seine früheren Angaben[5]) dahin, dafs die aus den drei isomeren Benzal-Anilin-Acetessigestern (Schmelzp. 104, 78 und 95°) durch geringe Mengen Natriumäthylat erhaltenen drei isomeren Körper (Schmelzp. 150, 134 und 120°) nicht isomere Phenylcarbinolacetessigester (I), sondern Benzalbisacetessigester (II) sind:



I. $C_6H_5{-}CH{-}OH$ | $CH_3{-}CH{-}CO{-}O{-}C_2H_5$

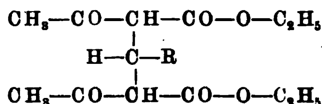
II. $CH_3{-}CO{-}CH{-}CO{-}O{-}C_2H_5$ | $C_6H_5{-}CH$ | $CH_3{-}CO{-}CH{-}CO{-}O{-}C_2H_5$

Die Körper geben in alkoholischer Lösung mit wässeriger Eisenchloridlösung zunächst gar keine, nach längerer Zeit eine

[1]) Dieses Jahrb. 7, 138 (1897). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2326. — [3]) l. c. 32, 2837. — [4]) l. c. 32, 332. — [5]) l. c. 31, 605.

rothviolette Färbung. Der Zeit nach tritt diese zuerst beim Körper Schmelzp. 120°, dann bei dem vom Schmelzp. 134° und zuletzt bei der bei 151° schmelzenden Modification ein. Letztere ist die „gewöhnliche"[1]), die durch Erwärmen der anderen mit Acetanhydrid entsteht. Die isomeren Formen bilden sich gleichzeitig aus Acetessigester, Benzaldehyd und Piperidin bezw. Dipropylamin. Eine vierte Modification, Schmelzp 142°, wurde aus der wässerigen Lösung des Dinatriumbenzal-bis-acetessigesters (vom Schmp. 151°) bei der Zersetzung mit überschüssigen Mineralsäuren erhalten (Essigsäure liefert die Ausgangsform). Aufserdem wurde in den letzten löslichen Portionen ein Isomerengemisch vom Schmelzintervall 90 bis 112° isolirt.

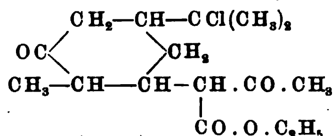
P. Raabe[2]) charakterisirte folgende Fälle von Desmotropie:



Beim Benzyliden-($R = C_6H_5$) acetessigester: „Keto", Schmelzp. 152°; „Enol", Schmelzp. circa 60°, im Gegensatz zu „Keto" spielend leicht löslich in Aether.

Aethyliden-($R = CH_3$) acetessigester: „Keto", Schmelzp. 80°, „Enol", rhombische Blättchen, Schmelzp. 60 bis 61°.

Auch von dem aus Acetessigester und Carvon unter dem Einflufs von Salzsäure entstehenden Product[3]):

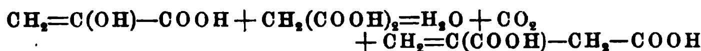


existiren zwei Formen: „Keto": Schmelzp. 146°; „Enol": ölig. Alle die Enolformen zeigen die charakteristischen Färbungen mit Eisenchlorid.

Dafs die Benztraubensäure auch in der tautomeren Form



reagiren kann, geht aus Versuchen von K. Garzarolli-Thurnlackh[4]) hervor. Bei der Umsetzung mit Malonsäure entsteht Itaconsäure:



---

[1]) A. Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2583; vergl. E. Knövenagel, Liebig's Ann. d. Chem. 281, 25. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 84. — [3]) H. Goldschmidt und E. Kisser, l. c. 20, 489. — [4]) Monatsh. f. Chem. 20, 467.

Die für Enolformen charakteristische Färbung mit Eisenchlorid ist auch bei der Brenztraubensäure unter gewissen Cautelen erzielbar.

Benzalanilin giebt mit Dibenzylketon:



$C_6H_5—CH_2—CO—CH_2—C_6H_5$ $\quad$ $C_6H_5—CH=C(OH)—CH_2—C_6H_5$

drei isomere Additionsproducte. F. E. Francis[1]) hält die Verbindung vom Schmelzp. 164,5° für die reine Keto-, die vom Schmelzp. 182,5° für die reine Enolform. Ob der dritte Körper, Schmelzp. 174,5°, der keine Eisenchloridreaction zeigt, ein Gemisch beider Formen oder ein Stereoisomeres ist, bleibt unaufgeklärt.

Analoge Verbindungen wurden aus Desoxybenzoïn erhalten:



$C_6H_5—CH_2—CO—C_6H_5$ $\quad$ $C_6H_5—CH=C(OH)—C_6H_5$

a) Schmelzp. 154° b) Schmelz. 166° d) Schmelzp. 188,5° e) Schmelzp. 172,5°

H. Biltz[2]) wies nach, dafs das aus Chloral und Benzol und aus Diphenylmethankalium und Benzoylchlorid erhältliche Product nicht, wie verschiedene Forscher meinten, Triphenyläthanon (I), sondern, wie er schon früher behauptet hatte, Triphenylvinylalkohol (II) ist:



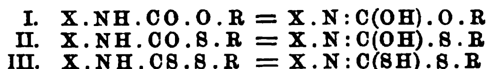
I. $(C_6H_5)_2CH—CO—C_6H_5$ $\quad$ II. $(C_6H_5)_2C=C(OH)—C_6H_5$.

Es scheint also die Oxymethylenform durch die beiden Phenylgruppen begünstigt zu werden. Der Beweis wurde auf chemischem Wege geführt. Durch die elektrische Absorption nach Drude erwies sich der Körper gleichfalls als Hydroxylderivat. Als Beweismittel konnte die letztere Methode jedoch nicht dienen, da es auch Hydroxylkörper giebt, die nicht absorbiren, wie z. B. Triphenylcarbinol (I), und wiederum hydroxylfreie, die doch absorbiren, wie z. B. Phenylbenzoïnäthylat (II):



I. $(C_6H_5)_3C—OH$ $\quad$ II. $(C_6H_5)_2C(OC_2H_5)—CO—C_6H_5$.

Während es bisher noch nicht gelungen ist, die Gruppen I und II in tautomere Formen überzuführen, gelingt dies nach E. Fromm und M. Bloch[3]) ganz leicht durch Natronlauge und Halogenalkyl im Falle III:



I. X.NH.CO.O.R = X.N:C(OH).O.R
II. X.NH.CO.S.R = X.N:C(OH).S.R
III. X.NH.CS.S.R = X.N:C(SH).S.R

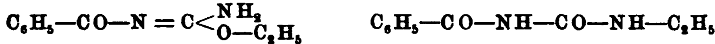
Repräsentanten des letzteren Falles liegen vor bei Trithiobenzylderivaten:



$C_7H_7—S—CO—N=C\begin{smallmatrix}S—C_7H_7\\S—C_7H_7\end{smallmatrix}$ und $C_6H_5—N=C\begin{smallmatrix}S—C_7H_7\\S—C_7H_7\end{smallmatrix}$

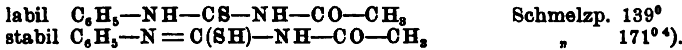
[1]) Chem. Soc. Journ. 75, 865. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 651. — [3]) l. c. 32, 2212; vergl. M. Busch und E. Lingenbrinck, l. c. 2620.

A. E. Dixon[1]) bezeichnet als „Pseudoharnstoffe“ die Imidoderivate von Estern der Carbaminsäuren, z. B.:



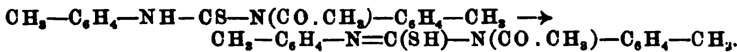
Pseudo = Iso[2]): Schmelzp. 74—75° Normal: Schmelzp. 114—115°

Die Tautomerie der acydilirten Thioharnstoffe hat A. Hugershoff[3]) genauer verfolgt:



Die erste Form geht, schon wenig über den Schmelzpunkt erhitzt, in die zweite über.

Die Isomerie wurde auch bei Tolylderivaten, ferner bei Homologen des Acetyls angetroffen, z. B.:

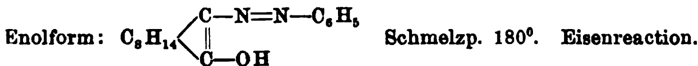


P. C. Freer[5]) stellte die Reactionen zusammen, welche die Keton- und Aldehydphenylhydrazone geben und unterscheidet zwei Classen:



Die einen werden durch atmosphärischen Sauerstoff oxydirt, so z. B. Aceton-, Methyläthylketon- und Acetophenonderivate, die anderen, z. B. die Abkömmlinge des Brenztraubensäure- und des Acetessigesters nicht. Mit Benzoylchlorid geben die oxydirbaren nicht krystallisirende Körper, die in Dibenzoylphenylhydrazin überführbar sind, die anderen aber reagiren mit Benzoylchlorid erst oberhalb 165°. Acetylchlorid ersetzt in den Körpern II die beiden Wasserstoffe, dagegen bildet die I. Classe monoacetylirte Derivate der monosubstituirten Phenylhydrazine.

Desmotrop-Isomerie beim Campher(-methylen-)phenylhydrazon hat M. Betti[6]) beobachtet und folgendermafsen charakterisirt:



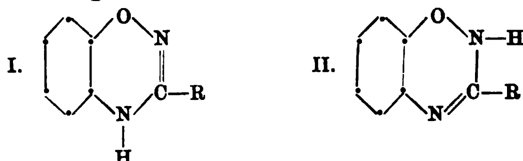
Keto-Enolmischform: Schmelzp. 165°. Eisenreaction.



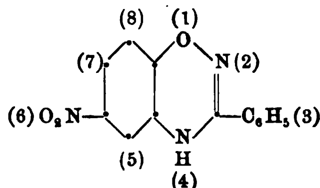
[1]) Chem. Soc. Journ. 75, 375. — [2]) F. B. Dains, Amer. Chem. Soc. Journ. 21, 136. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3649. — [4]) Miquel, Bull. soc. chim. (1) 25, 250. — [5]) Amer. Chem. Journ. 21, 14—64. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1995.

Ueber die wechselseitige Umlagerung wurden nähere Mittheilungen gemacht.

Farbenerscheinungen deuten nach A. Werner und Th. Herberger[1]) darauf hin, dafs Derivate des Benzazoxins I in solche des Typus II übergehen:



So tritt das 3-Phenyl-6-nitro-2.4-Δ^2benzazoxazin:



bald in rothbraunen pleochroitischen Prismen, bald in gelben Prismen oder Blättchen, die büschelförmige Aggregate bilden, auf. Beide Formen haben die gleiche Zusammensetzung, färben sich bei 168° dunkelroth und schmelzen bei 173°.

Die Erscheinungen bleiben aus, wenn der bewegliche Wasserstoff durch weniger bewegliche Gruppen, z. B. Kohlenstoffradicale, ersetzt ist.

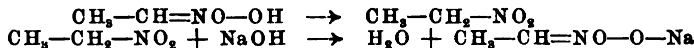
A. Hantzsch führt in einer Abhandlung: „Zur Constitutionsbestimmung von Körpern mit labilen Atomgruppen"[2]) aus, dafs auch dort, wo Tautomerie nicht zur Desmotropie wird, also nicht beide Modificationen isolirbar und vergleichbar sind, die Constitution eindeutig bestimmt werden kann, wenn das eine Isomere ein Elektrolyt (Säure oder Base), das andere ein Nichtelektrolyt ist. So lassen sich durch die Messung der Leitfähigkeit auch die Uebergänge Schritt für Schritt verfolgen, wie am Beispiel des Phenylnitromethans:



$$C_6H_5—CH_2—NO_2 \longrightarrow C_6H_5—CH{=}NO—OH$$

ausgeführt wird.

Auch der Uebergang bei Isonitroparaffinen:



$$CH_3—CH{=}NO—OH \longrightarrow CH_3—CH_2—NO_2$$
$$CH_3—CH_2—NO_2 + NaOH \longrightarrow H_2O + CH_3—CH{=}NO—O—Na$$

ist mefsbar.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2688. — [2]) l. c. 32, 575.

Wenn sich eine undissociirte Säure als solche, ohne constitutive Veränderung, unter Salzbildung dissociirt, so ist dieser Vorgang eine Function der Zeit. Läfst sich ein Einflufs der Zeit bei der Salzbildung constatiren, so ist dies ein Beweis dafür, dafs sich die betreffende Molekel bei oder vor der Salzbildung intramolecular verändert: die undissociirte Substanz und ihre Ionen sind constitutiv verschieden. Solche Säuren werden als „Pseudosäuren“ bezeichnet. „Ionisationsisomerie“ liegt vor, wenn eine Pseudosäure (Wasserstoffverbindung im nicht dissociirten Zustande I) Ionen der structurisomeren wahren Säure (II) bildet, die selbst nur in den Salzen (III) in festem Zustande existirt:

I. $H—C(NO_2)_3$ II. $C \begin{cases} (NO_2)_2 \\ NO—O—H(Me) \end{cases}$ III. $C \begin{cases} (NO_2)_2 \\ NO—O—Me \end{cases}$

Mit diesen Erscheinungen werden auch die Farbenverhältnisse der Körper in Beziehung gebracht.

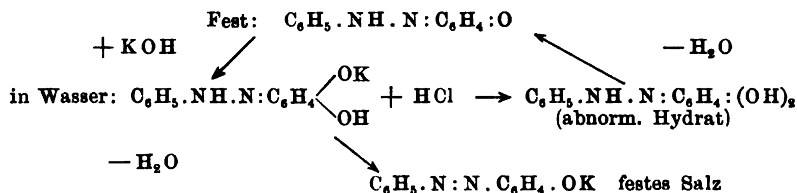
Auf das Vorhandensein von Ionisationsisomerie weisen hin: abnorm grofse und mit wachsender Temperatur wachsende Temperaturcoëfficienten der Leitfähigkeit, sowie abnorm stark mit der Temperatur veränderliche Dissociationsgrade und -constanten bei tautomeren Stoffen.

A. Hantzsch charakterisirte ferner die echten Antidiazohydrate (I) als Elektrolyte, echte Säuren, reactionsfähig gegen Phosphorchloride, Acetylchlorid und Ammoniak:



II. Echte primäre Nitrosamine; nicht Elektrolyte, aber Pseudosäuren, reactionslos gegen die drei genannten Agentien.

Für Oxyazobenzol gilt folgendes Schema:

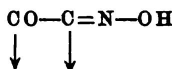


Die Anwendung der Anschauungen und der experimentellen Prüfungen [1]) erstreckt sich auf 1. Nitro- und Isonitrokörper; 2. Cyan- und Isocyanverbindungen; 3. Lactame und Lactime; 4. Oxyazokörper; 5. Antidiazotate und Nitrosamine; 6. Nitrolsäuren; 7. α-Oxi-

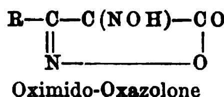
[1]) A. Lucas, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 600; A. Veit, l. c. 607; A. Rinckenberger, l. c. 628; G. Osswald, l. c. 641.

midoketone; 8. Chinonoxime; 9. Keton-Enol-Fälle; 10. Pseudoammoniumbasen. Eine weitere Abhandlung[1]) bezieht sich auf Phenole und ihre Substitute.

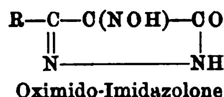
Nach J. Guinchard[2]) ist die Bildung rother bis violetter Salze aus farblosen Säuren bedingt durch das Vorhandensein der Gruppe:



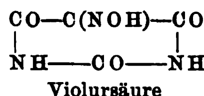
als Ringgliederbestandtheile, z. B.



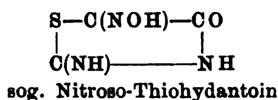
Oximido-Oxazolone



Oximido-Imidazolone



Violursäure



sog. Nitroso-Thiohydantoin

Auf die Betrachtungen im Sinne der Ionentheorie und die anzunehmende Structurverschiedenheit der Salze gegenüber der Muttersubstanz (Hantzsch's Pseudosäuren) kann hier nur hingewiesen werden.

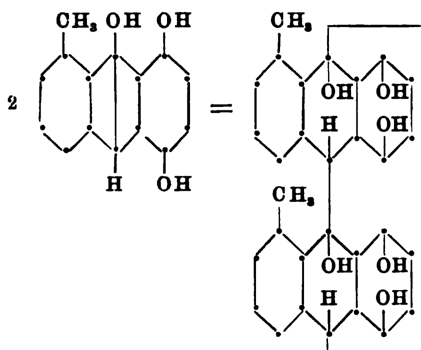
Polymerie.

W. R. Orndorff und H. A. Megraw[3]) beobachteten, dafs ebenso wie Anthracen[4]) und Anthranol auch das β-Methylanthracen sich unter dem Einflufs des Sonnenlichtes polymerisirt. Das Dimethyldianthracen schmilzt unter Zersetzung bei 228 bis 230° und geht bei dieser Temperatur und auch schon bei längerem Kochen seiner Anisol- oder m-Xylollösung in die einfache Form über. Es zeigt keine blaue Fluorescenz und verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Bekanntlich sind manche in directem Sonnenlichte gebildete Pflanzenstoffe, wie Emodin, Chrysophansäure, Derivate des β-Methylanthracens. Es liegt daher die Vermuthung nahe, dafs diese Körper sich von der bimeren Form ableiten.

Die Polymerisation des Chrysarobins durch Essigsäure oder Essigsäureanhydrid denkt sich O. Hesse[5]) folgendermafsen:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3066. — [2]) l. c. 32, 1723. — [3]) Amer. Chem. Journ. 22, 152. — [4]) Dieses Jahrb. 5, 760 (1895). — [5]) Liebig's Ann. d. Chem. 309, 74.

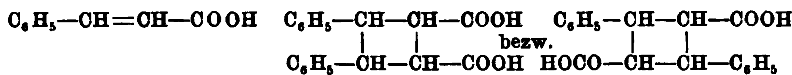


Beim Versuche, den Glutaconsäureester mit Ameisensäureester zu condensiren:

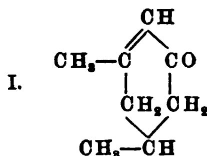


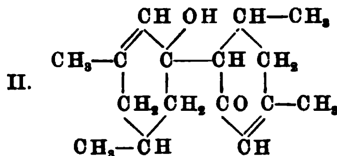
trat einfach Polymerisation[1]) ein. Das Product ist bimer, siedet bei 224° (b = 22mm) und liefert eine mit der Glutaconsäure bimere Säure, Schmelzp. 207°.

Dies erinnert an das Zimmtsäure-Truxillsäureverhältniſs:

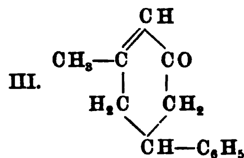


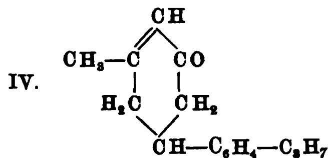
E. Knövenagel und E. Reinecke[2]) erhielten bei verschiedenen Reactionen statt des primär zu erwartenden Dimethylcyklohexenons I das Bimere II:

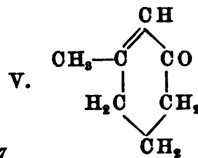




Auch das Methylphenylcyklohexenon III polymerisirt sich in ähnlicher Weise, ferner das Methylphenylisopropylphenylcyklohexenon IV, nicht aber das Methylcyklohexenon V:

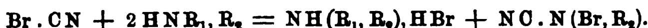






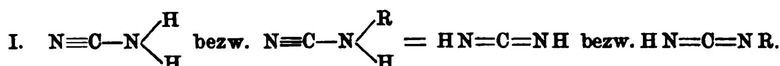
1) H. v. Pechmann, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2301. — 2) l. c. 32, 418.

O. Wallach[1]) hat durch Einwirkung von Bromcyan auf secundäre Basen eine Anzahl von Derivaten des Cyanamids dargestellt:



$$Br.CN + 2HNR_1,R_2 = NH(R_1,R_2),HBr + NC.N(Br,R_2).$$

Diese Körper sind im Vacuum unzersetzt flüchtig, es fehlt ihnen die Tendenz zur freiwilligen Polymerisation, die die Muttersubstanz zeigt. Letztere ist augenscheinlich der Tautomerisation fähig (I), die secundären Derivate sind es nicht:



Der dreifach gebundene Stickstoff, als Ersatz für Wasserstoff betrachtet:



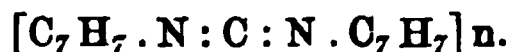
schwächt den basischen Charakter der Verbindungen stark ab.

Aus den Studien P. Lemoult's[2]) über die Polymerisation der Cyanverbindungen ergeben sich folgende Schlüsse:

1. Bei allen Polymerisationen findet Wärmeentwickelung statt. Mit Ausnahme vom Na-Cyanat ist auch der Uebergang des Cyanatzustandes in den Cyanuratzustand stets von Wärmeentwickelung begleitet. Die Polymerisation führt zu beständigeren Verbindungen als die Ausgangskörper sind.

2. Aus den Einzelheiten ist zu ersehen, dafs a) von allen Verbindungen, welche ihre chemische Function nicht ändern, die sich polymerisirenden wenigstens 30 Cal. entwickeln. b) Wenn bei denselben Körpern bei der Polymerisation nur 10 Cal. entwickelt würden, findet sie nicht statt. c) Bei denjenigen Körpern, welche ihre chemische Function ändern, findet die Polymerisation sogar statt, wenn nur 8 bis 9 Cal. entwickelt werden.

Cyanurchlorid entsteht in Chloroformlösung aus Blausäure und Chlor nur, wenn das Chloroform etwas Alkohol enthält (1 Proc.). Sonst bildet sich nur Cyanchlorid[3]). o-Carboditolylimid ist, frisch bereitet, ein Oel, Siedep. 200° (b = 15 mm), es polymerisirt sich leicht zu einer festen weifsen Masse[4]):



$$[C_7H_7.N:C:N.C_7H_7]n.$$

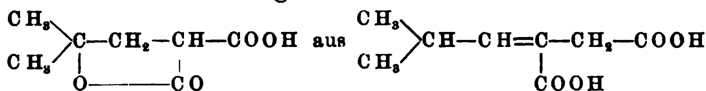
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1872. — [2]) Ann. chim. [7] 16, 338. — [3]) O. Diels, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 693. — [4]) Fr. B. Dains, Amer. Chem. Soc. Journ. 21, 136.

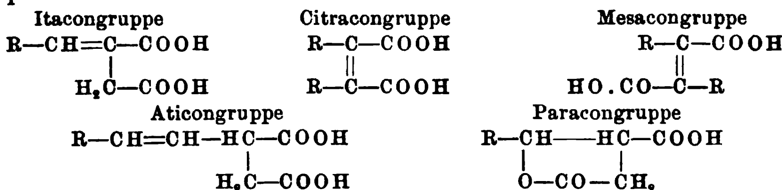
Umlagerungen.

Aus der grofsen Untersuchung von R. Fittig: „Ueber Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren" (IV. Abhandlung)[1]) sei Folgendes hervorgehoben: Durch Brom in Chloroformlösung wird bei der Mitwirkung von directem Sonnenlicht Citraconsäure in ätherischer Lösung rasch in Mesaconsäure verwandelt. Bei den homologen Säuren wurden Chloroformlösungen, in denen die Citrasäure leicht, die Mesasäure schwer löslich ist, verwendet. Bei einigen Säuren betrug die Umwandlung bis zu 93 Proc., bei anderen 70 bis 80 Proc. Die Dimethylcitraconsäure liefert unter allen Bedingungen eine viel geringere Ausbeute an Mesasäure als die anderen Citrasäuren. Dimethylmaleïnsäure existirt bekanntlich nicht, ihr Anhydrid, die Pyrocinchonsäure, ist, wie alle diese Anhydride, zu der Umlagerung nicht befähigt. Die Dimethylfumarsäure wird merkwürdiger Weise durch die beschriebene Reaction in Pyrocinchonsäure zurückverwandelt. Der Procefs ist also auch umkehrbar. Bromwasserstoffbildung spielt bei diesen fermentartigen Wirkungen des Brom keine Rolle.

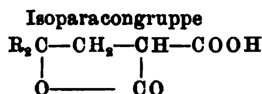
Aus dem reichen Versuchsmaterial sei noch erwähnt, dafs Itaconsäureanhydrid, im Vacuum oder unter Luftdruck geschmolzen, bei rachem Abkühlen immer einige Procente Citraconsäureanhydrid liefert. Auf diesem Wege wurde auch die Phenylcitraconsäure aus dem Phenylitaconsäureanhydrid gewonnen. Das Anhydrid der ersteren lagert sich im reinen Zustande, über den Schmelzpunkt erwärmt, wieder in das Phenylitaconsäureanhydrid um. Die Anhydride der Citraconsäuren sind mit Wasserdampf flüchtig. Durch Erhitzen mit Chlor- oder Bromwasserstoff und durch geeignete Behandlung mit Schwefelsäure werden die Itaconsäuren in die Paraconsäuren, aus denen sie dargestellt waren, zurückverwandelt: Nur die Isopropylitaconsäure macht wieder einmal eine Ausnahme: sie geht in eine einbasische Lactonsäure über:



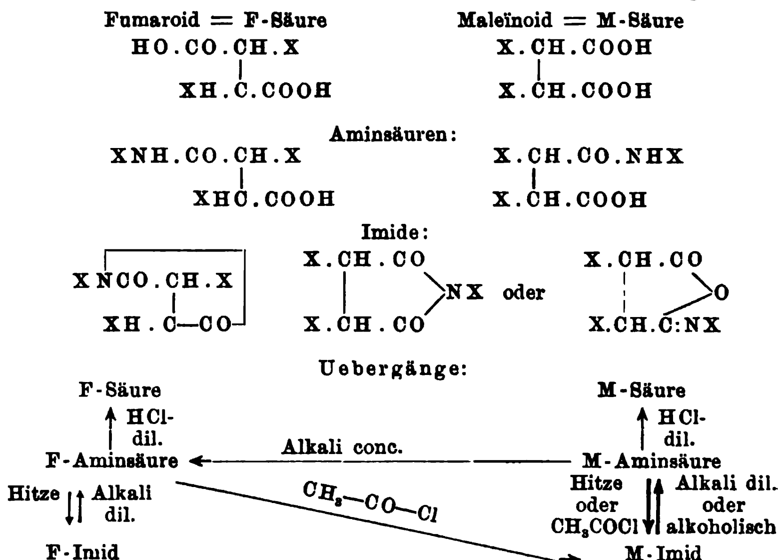
Diese neue Gruppe von Lactonsäuren wird als die der „Isoparaconsäuren" bezeichnet:



[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 304, 117—339; 305, 1—63.



Um die Bedingungen festzustellen, unter denen sich stereoisomere Dicarbonsäuren durch ihre Imide charakterisiren lassen, hat K. Auwers gemeinschaftlich mit F. Mayer und F. Schleicher[1]) die Anile und Anilsäuren einer gröſseren Zahl substituirter Bernsteinsäuren untersucht. In stereochemischer Beziehung sind folgende Umlagerungen von Wichtigkeit:



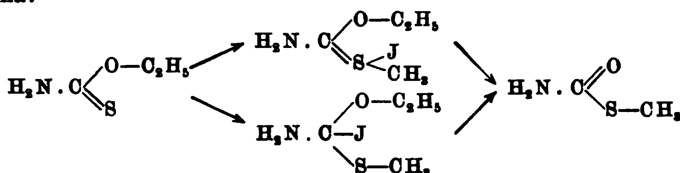
Die M-Aminsäuren werden, jedoch nicht immer, durch alkoholisches Alkali in die F-Imide übergeführt.

Analoge Verhältnisse wurden bei der d-Camphersäure und l-Isocamphersäure beobachtet. Da nur die Camphersäuren Anhydride liefern, die Isocamphersäuren aber nicht, konnte man seither von letzteren keine Aminsäuren auf dem gewöhnlichen Wege darstellen. Diese Derivate können nunmehr mit Leichtigkeit gewonnen werden, indem man die entsprechenden Aminsäuren der Camphersäuren umlagert. Analog wie bei den oben erwähnten Bernsteinsäuren wird die mal. Campheranilsäure mit Alkali in die isomere fumaroide Form umgelagert. Diese, die l-Isocampheranilsäure, liefert kein eigenes Anil, sondern das der gewöhnlichen

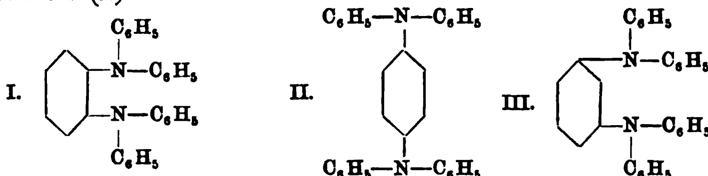
[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 309, 317—347.

Campheranilsäure. Es existirt ebenso, wie das Anhydrid, das Anil also nur in einer Form.

Die Umlagerung der Thiocarbaminsäureester in die isomeren Thiolverbindungen durch die Einwirkung von Halogenalkylen illustriren H. L. Wheeler u. B. Barnes [1]) durch folgendes Schema:



Bei der Umsetzung von Diphenylaminkalium mit ortho-Dichlorbenzol bildete sich nur wenig des normalen Substitutionsproductes (I.):



Mit Paradichlorbenzol aber entstanden in annähernd gleichen Mengen die beiden Isomeren II. und III. Es hat also hier eine intermoleculare Umlagerung stattgefunden, wie sie von Istrati [2]) schon für das p-Dichlorbenzol beobachtet war.

A. Hantzsch u. R. Kalb [3]) verstehen unter „Pseudobasen" die Isomeren echter Basen, die sich von letzteren durch Abwesenheit der eigentlichen Basenreactionen, namentlich also durch elektrische Indifferenz, unterscheiden. Die Ammoniumhydrate werden nach dem Grade ihrer Beständigkeit und nach der Art ihres Zerfalles in drei Classen getheilt:

1. Stabile, auch im undissociirten, festen Zustande beständig; in Lösung völlige Analoga des Kaliumhydrats: Tetralkylammoniumhydrate.

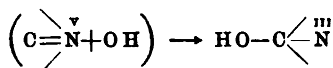
2. Labile mit Tendenz zum Uebergang in Anhydride vom Ammoniaktypus: Mono-, Di-, Trialkylammoniumhydrate [4]).

3. Labile mit Tendenz zur Bildung von Pseudoammoniumhydraten. Hierher gehören die meisten festen Basen, die aus den Jodalkylaten pyridinähnlicher Basen, namentlich der Chinolin- und

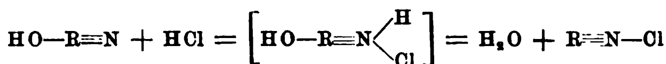
---

[1]) Amer. Chem. Journ. 22, 141. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 3, 186. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3109; vgl. Th. B. Baillie u. J. Tafel, l. c., S. 3207. — [4]) Vergl. A. Hantzsch u. Sebaldt, Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 258.

Acridinreihe entstehen, sowie viele, die sich aus Farbstoffen von chinoider Natur bilden. Die Umwandlung wird durch folgende Zeichen charakterisirt:



Die Salzbildung findet unter Constitutionsänderung statt:



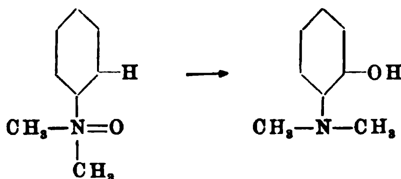
Der directe Beweis für diese Auffassung liegt in Folgendem:

In einigen, wenn auch seltenen Fällen läfst sich die Existenz der ersten Ammoniumbase, welche der festen Pseudobase isomer ist, mit aller Schärfe als primäre, direct aus den Ammoniumsalzen gebildete Form nachweisen, allerdings nur in wässeriger Lösung. Dieses äufserst starke, zusammengesetzte Alkalihydrat von allen wesentlichen Eigenschaften des Kalihydrats isomerisirt sich als labile Form mehr oder minder schnell zu der stabilen indifferenten Pseudobase.

Die Tendenz zur Isomerisation ringförmiger Ammoniumhydrate in Pseudobasen verhält sich im Allgemeinen umgekehrt, wie die Festigkeit des Ringes, dem der Ammoniumstickstoff eingefügt ist. Alkylpyridiniumhydrate sind am stabilsten, Alkylchinolinium- und Isochinoliniumhydrate gehen langsam in die Pseudoform über, Alkylacridiniumhydrate so rasch, dafs nur besonders „schwerfällige“ Molekeln, wie z. B. die Basen aus Phenylacridin, vorübergehend in Form der echten Ammoniumhydrate bestehen.

Die normalen Diazoverbindungen [1]) entsprechen in allen wesentlichen Punkten den Pseudoammoniumverbindungen.

Die Isomerisation des Dimethylanilinoxyds zu Dimethylamidophenol, die in geringem Betrage bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd und von Formaldehyd stattfindet:

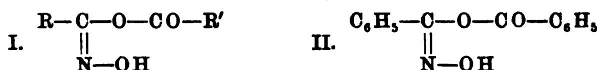


stellt nach den Entdeckern [2]) das gleiche Phänomen dar, das sich durch die bekannten Untersuchungen von Zd. Skraup [3]) an der

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3132. — [2]) E. Bamberger u. F. Tschirner, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1889. — [3]) Monatsh. f. Chem. 12, 107.

Maleïnsäure ergeben hatte. Die Erscheinung würde danach so zu deuten sein, dafs auslösende Schwingungen hier von Molekeln derselben Substanz ausgingen, die bei der energiereichen Molekel des Dimethylanilinoxyds unter theilweiser Abgabe des Energieinhalts zu einer Umordnung in den stabileren Verband führt.

A. Werner u. W. Skiba[1]) wiesen nach, dafs der Eintritt von Chlor oder der Nitrogruppe, gleichgültig ob er in R oder R′ erfolgt, eine Stabilitätsverminderung der Verbindungen I:



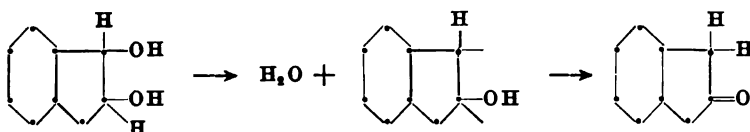
zur Folge hat. Bei der Umlagerung der Verbindung II entsteht neben der schon früher nachgewiesenen Benzoylbenzhydroxamsäure III Benzoësäure und Benzyldioximhyperoxyd IV:



Tritt die Nitrogruppe in einen der aromatischen Kerne ein, so wird die Bildung der Acylhydroxamsäure (III) zurückgedrängt, die Bildung des Dioximhyperoxyds (IV) günstig beeinflufst. Dieser Einflufs ist um so gröfser, wenn die Substitution im Kerne des Hydroximsäurechlorids stattgefunden hat. Ferner ist die Wirkung von der Parastellung aus viel intensiver als von der Metastellung aus.

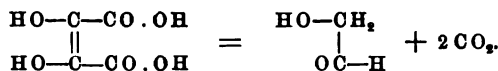
Abspaltungen.

Die Abspaltung von Wasser aus dem Hydrindenglycol führt zum β-Hydrindon[2]):

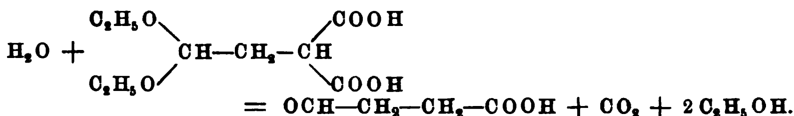


Bei der Spaltung der Dihydroxymaleïnsäure durch Wasser bildet sich neben der als Polymerisationsproduct des Glycolaldehyds anzusehenden Hexose[3]) noch eine krystallinische Substanz, Schmelzpunkt 95 bis 97°, von süfsem Geschmack. Diese wird als der Glycolaldehyd[4]) angesprochen:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1654. — [2]) F. Heusler u. H. Schieffer, l. c. 32, 30. — [3]) Chem. Soc. Journ. 71, 376. — [4]) H. J. N. Fenton u. H. Jackson, l. c. 75, 575.



Die β-Aldehydopropionsäure gewannen W. H. Perkin u. C. H. G. Sprankling[1]) als einen bräunlichen Syrup, der Fehling'sche Lösung reducirt. Luftsauerstoff führt die Verbindung in Bernsteinsäure über. Die Entstehung der β-Aldehydosäuren beruht auf der Spaltung von Acetalmalonsäuren:



Die im freien Zustande sehr wenig beständige Dimethylanilinsulfinsäure zerfällt nach A. Michaelis u. P. Schindler[2]) leicht in Thionyldimethylanilin:



Eine neue Methode, die einen glatten Uebergang von einem Alkohol zu dem entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoff gestattet, beruht nach L. Tschugaeff[3]) auf der Spaltung, welche gewisse Xanthogenderivate bei der trockenen Destillation erleiden:



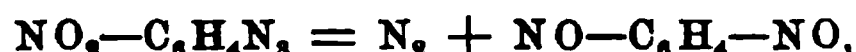
So wurde z. B. Menthen neben Menthylmercaptan aus dem Menthylxanthogensäuremethylester erhalten.

Um die Amidogruppe über die Diazogruppe durch Chlor zu ersetzen, bedienen sich E. Votocek u. E. Zenisek[4]) statt des fertigen Gemisches von Kupfer und Kupferchlorür (Sandmeyer, Gattermann) der Elektrolyse einer Kupferchloridlösung mit Kupferkathode in Gegenwart der Diazokörper. Die Ausbeuten:



sind besser als nach dem Gattermann'schen Verfahren.

Orthonitrodiazoimide zerfallen leicht unter Stickstoffentwickelung in o-Dinitrosokörper,



welche ungleich beständiger sind als die Mononitrosoverbindungen[5]).

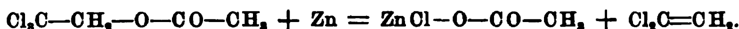
Während bekanntlich Formylchloridoxim (I) sehr leicht in Salzsäure und Knallsäure zerfällt:



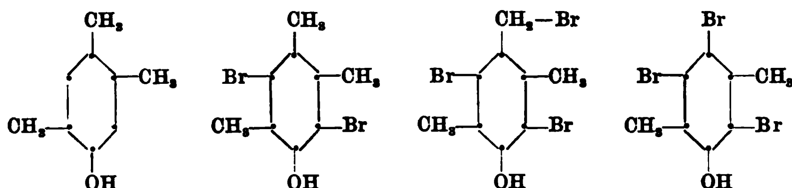
[1]) Chem. Soc. Journ. 75, 11. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 310, 149. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3332. — [4]) Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 485. — [5]) Th. Zincke u. Ph. Schwarz, Liebig's Ann. d. Chem. 307, 30.

sind die Alkyl- und die Acylderivate (II) unzersetzt destillirende Körper, aus denen bisher direct Chlorwasserstoff nicht abgespalten werden konnte [1]).

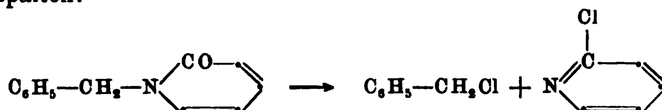
Die Spaltung α-trihalogensubstituirter Alkohole gelingt am besten durch Zinkspäne in alkoholischer Lösung. Z. Jocitsch u. A. Faworsky [2]) erhielten so u. A. unsymmetrisches Dichloräthylen:



Bromirt man Phenole bei höherer Temperatur im offenen Gefäfse, wobei der entwickelte Bromwasserstoff Feuchtigkeit anziehen kann, so tritt eine Abbaureaction ein. K. Auwers u. O. Anselmino [3]), die diese Gesetzmäfsigkeit aufgefunden haben, illustriren dieselbe für das Pseudocumenol folgendermafsen:



O. Fischer [4]) theilte mit, dafs Phosphorpentachlorid überall da, wo sich Alkylpyridine oder -chinoline in α-N-Alkylpyridone etc. überführen lassen, das Pentachlorid in der Hitze Halogenalkyl abspaltet und α-Chlorpyridine resp. -chinoline liefert. Wie die Alkyle wird auch das Benzylradical abgespalten:



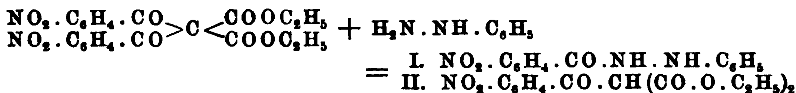
Die γ-Pyridone dagegen geben ungespaltene Dichloride:



Erst bei höherer Temperatur findet der zuletzt formulirte Zerfall statt.

A. König und A. Reifsert [5]) beobachteten, dafs der Di-o-nitrobenzoylmalonester durch Phenylhydrazin ebenso gespalten wird, wie durch Ammoniak [6]):

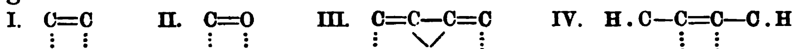
[1]) H. C. Biddle, Liebig's Ann. d. Chem. 310, 1. — [2]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 30, 998. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3587. — [4]) l. c. 32, 1297. — [5]) l. c., 782. — [6]) C. A. Bischoff u. C. Rach, l. c., 17, 2789.



Additionen.

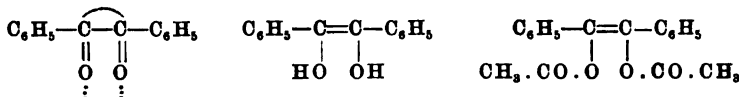
Eine „Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen" hat J. Thiele in einer längeren Abhandlung[1]) entwickelt. Das Bestreben war hierbei, bekannte Thatsachen heterogener Natur unter einen einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen. Für die Additionserscheinungen ist dieses nunmehr gelungen. Ich mufs es mir hier versagen, die Theorie im Auszuge zu bringen und beschränke mich daher lediglich auf den Grundgedanken, der sich folgendermafsen präcisiren läfst:

Körper mit Doppelbindungen verwenden zwar zwei Affinitäten jedes der beiden Atome zur Bindung, aber nicht in vollem Betrage. Es bleibt mithin an jedem Atome noch ein Affinitätsrest oder eine „Partialaffinität", die zur Ursache der Additionsfähigkeit wird, was etwa durch folgende Symbole (I, II) ausgedrückt werden kann:



Bei benachbarten Doppelbindungen wird Wasserstoff oder Brom nur an den Enden addirt: es haben sich also die Partialaffinitäten der mittleren Kohlenstoffatome „ausgeglichen" (III). Diese mittlere Doppelbindung ohne Partialaffinitäten wird als „inactive" bezeichnet, die beiden anderen dagegen als „conjugirte". Wenn nun an den Enden des Systems III Addition stattfindet, so werden an den mittleren Kohlenstoffatomen Affinitätsreste frei, wodurch eine „active" Doppelbindung IV entsteht.

Die Addition von Wasserstoff an Benzil[2]) mufs im Einklange mit Obigem zunächst zu einem Stilbendiol führen, das in der That in der Form seiner beiden (geometrisch isomeren) Acetate gefafst wurde:

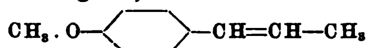


Bei der Hydrirung des Acetylens in Gegenwart von Nickel erhielten P. Sabatier und J. B. Senderens[3]) u. A. Aethylen und Aethan, ferner flüssige Aethylen-, Methan- und

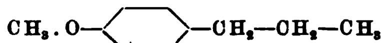
[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 306, 87—142; 308, 213; vgl. J. W. Brühl, l. c., 308, 203. — [2]) l. c., S. 142. — [3]) Compt. rend. 128, 1173.

Benzolderivate, deren Zusammensetzung ähnlich der des natürlichen Petroleums ist.

Die Addition von Wasserstoff mittelst Natrium und Alkohol verwandelt nach A. Klages[1]) Anethol:

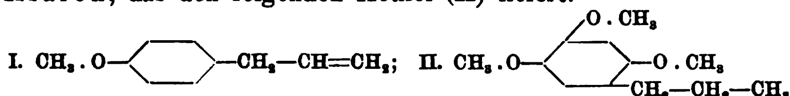


in p-Propylphenylmethyläther:

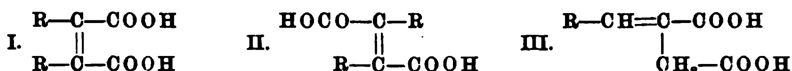


Dieser ist nicht identisch mit der Verbindung $C_{10}H_{14}O$, die Landolph[2]) aus Anethol und Borfluorid erhalten hat.

Estragol (I) ist der gleichen Reduction nicht fähig, wohl aber Asaron, das den folgenden Aether (II) liefert:

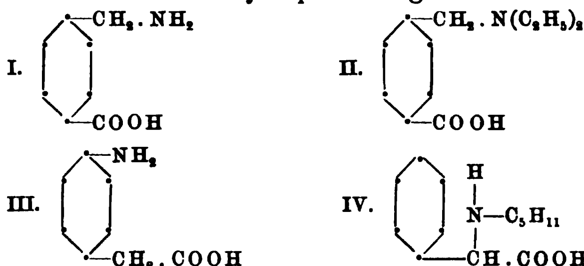


Die Addition von Wasserstoff an die ungesättigten zweibasischen Säuren:



führt stets zu derselben substituirten Bernsteinsäure, am leichtesten gelingt die Reduction bei der Citracongruppe (I), nicht ganz so leicht in der Mesagruppe (II) und den gröfsten Widerstand zeigen die Itaconsäuren (III)[3]).

Während die p-Benzylaminocarbonsäure (I) und ihr Diäthylproduct (II) bei der Einwirkung von Natrium auf Amylalkohol stereoisomere Hexahydroproducte geben:

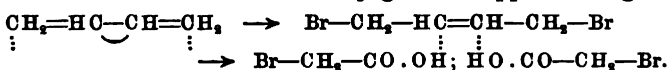


wird die Phenylamidoessigsäure (III) in Phenylamylamidoessigsäure (IV) verwandelt[4]).

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1436. — [2]) l. c. 13, 145. — [3]) R. Fittig, Liebig's Ann. d. Chem. 304, 127. — [4]) A. Einhorn, C. Ladisch, St. C. Papastravos, H. Pfeiffer, l. c., 310, 194, 211, 218.

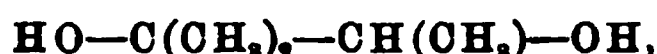
J. Thiele[1]) hat durch die Oxydation zu Bromessigsäure nachgewiesen, dafs das aus Butadiën entstehende feste Dibromid ein 1.4-Additionsproduct ist, was im Einklange mit der oben erwähnten Theorie von der conjugirten Doppelbindung steht:



Nach W. Mokiewsky[2]) giebt Bromwasserstoff sowohl mit Aethylenglycol als mit Trimethylenglycol krystallinische Additionsproducte:

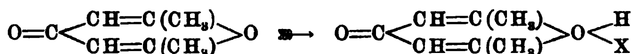


die in einer geschlossenen, mit Bromwasserstoff gefüllten Capillare bei 50 bis 53° schmelzen und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren. Trimethyläthylenglycol:



giebt kein krystallinisches Additionsproduct. Wir haben hier also wieder eine auffallende Wirkung der Methylgruppen.

J. N. Collie u. Th. Tickle[3]) haben aus Dimethylpyron durch directe Addition verschiedener Säuren ohne Austritt von Wasser krystallisirbare Salze erhalten:



In sehr verdünnter wässeriger Lösung zerfallen die Producte in ihre Componenten. Unter Zugrundelegung der obigen Formel nehmen die Autoren vierwerthigen Sauerstoff an und leiten die Körper ab von einem hypothetischen „Oxoniumhydrat", OH_3-OH[4]).

S. Hoogewerff u. W. A. van Dorp[5]) erhielten krystallinische Additionsproducte der Schwefelsäure mit Bernstein-, Mesacon- und Benzoësäure. In denselben ist je eine Molekel Schwefelsäure gebunden, Zimmtsäure liefert aufser einer derartigen Verbindung noch Nadeln von der Formel I:

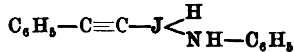


Fumarsäure ein Additionsproduct II, welches sich zum mikrochemischen Nachweise der Fumarsäure eignet.

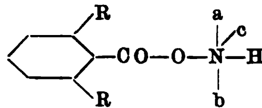
Verbindungen des Phenols mit Chlorcalcium und zahlreichen anderen anorganischen und auch organischen Körpern, in denen das Phenol die Rolle des Krystallwassers spielt, sollen zur Isolirung und Trennung der Phenole dienen[6]).

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 308, 336. — [2]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 30, 904. — [3]) Chem. Soc. Journ. 75, 710. — [4]) Vgl. Theer- u. Farbenchemie, Abschnitt Cinchonimidfarbstoffe. — [5]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 211. — [6]) Chem. Werke vorm. H. Byk, D. R.-P. 100418.

Dem Additionsproducte aus Anilin und Jodphenylacetylen ertheilt J. U. Nef[1]) die Formel eines Jodoniumderivats:

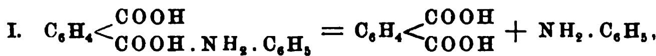


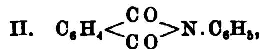
L. L. Lloyd u. J. J. Sudborough[2]) stellten Salze von diorthosubstituirten Benzoësäuren mit organischen Basen dar, um zu erfahren, ob ein hindernder Einflufs der Substituenten R auftritt:



Es ergab sich jedoch, dafs es nur auf die Stärke der Säure ankommt. So liefert z. B. Benzoësäure mit Tribenzylamin und m-Nitroanilin kein Salz, wohl aber 2.4.6-Tribrombenzoësäure. Keine Salzbildung trat ein zwischen Benzoësäure und m-Bromanilin, Diäthylanilin, Pseudocumidin, Tribenzylamin; m-Nitrobenzoësäure mit Tribenzylamin; Trinitrobenzoë- und Tribromaminobenzoësäure mit 2.4- und 2.6-Dibromanilin und Diphenylamin.

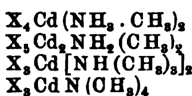
Während phtalsaures Anilin beim Erwärmen auf 90 bis 100° quantitativ in Anilin und Phtalsäure zerfällt (I) und bei raschem Erhitzen Phtalanil (II) liefert:

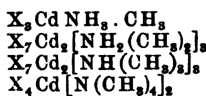


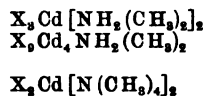


halten die Monosubstitutionsproducte der o-Phtalsäure das Anilin (eine Molekel) fester gebunden. Dichlor- und Tetrachlorphtalsäure vereinigen sich mit 2 Mol. Anilin-, Iso- und Terephtalsäure gar nicht. Nitroiso- und Nitroterephtalsäure binden eine, Dichlorterephtal- und Dichlorhydroterephtalsäure zwei Molekeln Anilin. Letztere Salze verlieren bei 120° alles Anilin[3]).

C. D. Ragland[4]) erhielt eine Reihe von Cadmiumdoppelhaloiden aus Methylaminen und Tetramethylammoniumsalzen, die alle gut krystallisirten. Hierunter waren folgende Typen vertreten (X = Cl, Br oder J):







[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 308, 301. — [2]) Chem. Soc. Journ. 75, 580—596. — [3]) C. Gräbe und J. Buenzod, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1991. — [4]) Amer. Chem. Journ. 22, 417.

Auch neue Doppelhaloide des Zinns mit aliphatischen Basen[1]) und Anilin[2]) sind beschrieben worden.

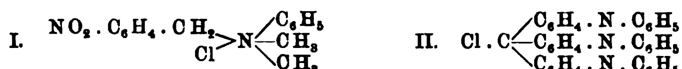
J. Bonnefoi[3]) hat drei Verbindungen des Lithiumchlorids mit Aethylamin auf ihre Bildungswärme untersucht:



$$LiCl NH_2 . C_2H_5 \qquad LiCl [NH_2 . C_2H_5]_2 \qquad LiCl [NH_2 . C_2H_5]_3.$$

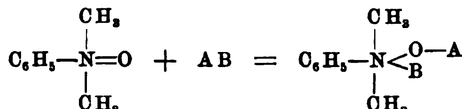
Die Addition von vier Molekeln Aethylamin gelang nicht.

Bei der Addition von p-Nitrobenzylchlorid an Dimethylanilin (I) ist die Ausbeute eine sehr schlechte:



Beim Erhitzen geht der Körper in Methylviolett über. Mit Diphenylamin bildet p-Nitrobenzylchlorid beim Erhitzen direct das Diphenylaminblau II[4]).

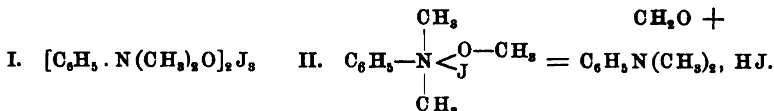
Die neuerdings von E. Bamberger u. F. Tschirner[5]) studirten Reactionen des Dimethylanilinoxyds führten zu Producten, die als Umwandlungsformen von primär gebildeten, aber nicht faſsbaren Additionskörpern aufzufassen sind:



Schweflige Säure liefert bei 0° selbst bei starker Verdünnung sehr rasch: Dimethylanilin (22), Dimethylanilinortho- (60), -para- (20) sulfosäure, Diphenylamidophenol (0,6) und wahrscheinlich eine Sulfosäure des letzteren. Die eingeklammerten Zahlen geben das ungefähre Procentverhältniſs dieser Körper an.

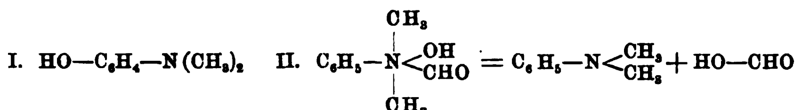
Salpetrige Säure erzeugt ortho- und para-Nitrodimethylanilin (je 55), p-Nitrosodimethylanilin, Tetramethylbenzidin (je 1 Proc.).

Jodmethyl liefert neben Dimethylanilin und seinem Jodhydrat das Trimethylphenylammoniumjodid, Dimethylanilinoxydsesquijodid (I) und Formaldehyd (II):



Formaldehyd selbst liefert bei gewöhnlicher Temperatur neben geringen Mengen von Dimethylamidophenol (I) bis 92 Proc. an Ameisensäure und Dimethylanilin (II):

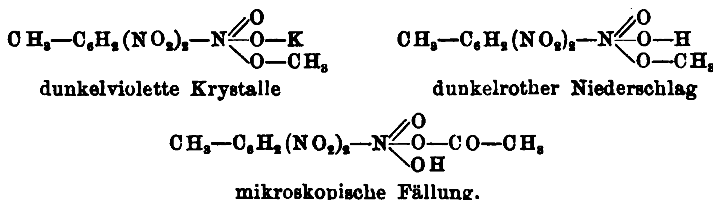
[1]) C. G. Cook, Amer. Chem. Journ. 22, 435. — [2]) G. M. Richardson u. M. Adams, l. c. 22, 446. — [3]) Compt. rend. 129, 1257. — [4]) E. Wedekind, Liebig's Ann. d. Chem. 307, 283. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1882.



Derivate der Nitrosäuren (I) und der Nitroestersäuren (II):



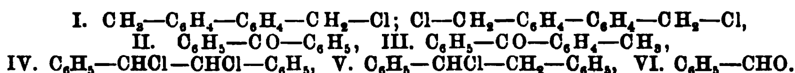
haben A. Hantzsch u. H. Kissel[1]) näher untersucht. Bei Mononitrokörpern tritt die Addition von Alkalien oder Alkalialkoholaten scheinbar nie ein, bei Dinitroäthan und p-Nitrobenzylnitramin tritt sie auf und besonders bei allen symmetrischen Trinitroderivaten des Benzols, wie zuerst Lobry de Bruyn[2]) beobachtet hat. Am ausführlichsten sind die Derivate des Trinitrotoluols beschrieben:



Substitutionen.

Bei der Chlorirung und Bromirung aromatischer Kohlenwasserstoffe kann als Ueberträger vortheilhaft an Stelle von Aluminiumchlorid oder -bromid das Aluminiumquecksilberpaar verwendet werden. Auch Heptan konnte so bromirt werden[3]).

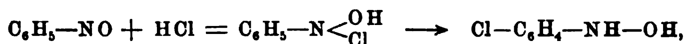
Nach der Etard'schen Reaction (Einwirkung von Chromylchlorid auf Kohlenwasserstoffe) erhielt M. Weiler[4]) aus pp-Ditolyl die Körper I, aus Diphenylmethan fast quantitativ Benzophenon II, aus p-Tolylphenylmethan 62 Proc. p-Tolylphenylketon III, aus Dibenzyl endlich Stilbendichlorid (wenig) IV, Stilbenhydrochlorid V und Benzaldehyd VI neben verschiedenen Ketonen:



I. $CH_3—C_6H_4—C_6H_4—CH_2—Cl$; $Cl—CH_2—C_6H_4—C_6H_4—CH_2—Cl$,
II. $C_6H_5—CO—C_6H_5$, III. $C_6H_5—CO—C_6H_4—CH_3$,
IV. $C_6H_5—CHCl—CHCl—C_6H_5$, V. $C_6H_5—CHCl—CH_2—C_6H_5$, VI. $C_6H_5—CHO$.

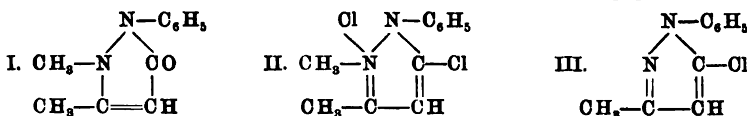
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3137. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 89, 151. — [3]) J. B. Cohen u. H. D. Dakin, Chem. Soc. Journ. 75, 893. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1051.

Nitrosobenzol giebt zwar mit Chlorwasserstoff zunächst das „aldolartige“ Additionsproduct:

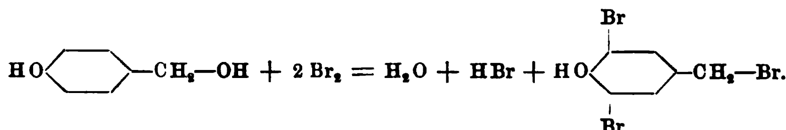


dieses ist aber nicht isolirbar, sondern isomerisirt sich zu p-Chlorphenylhydroxylamin. Ferner entstehen p-Chloranilin, 2.4-Dichloranilin, 2.4.6-Trichloranilin und p,p-Dichlorazoxybenzol, Harze und Farbstoffe. Analoge Körper erzeugt Bromwasserstoff [1]).

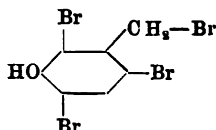
Bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Antipyrin (I) entsteht nach A. Michaelis und R. Pasternack [2]) als Hauptproduct der Körper II und daneben das Spaltungsproduct III:



p-Oxybenzylalkohol wird zu alkaliunlöslichem m,m-Dibrom-p-oxybenzylbromid bromirt [3]):

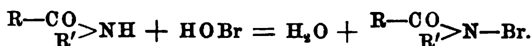


Dagegen liefert der m-Oxybenzylalkohol [4]) das Bromid:



welches alkalilöslich ist und den Charakter eines echten Phenols besitzt.

Aus Aniliden und unterbromiger Säure erhielten F. D. Chattaway und K. J. P. Orton [5]) schwefelgelbe, feste Substanzen, die das typische Verhalten von Stickstoff-Halogenverbindungen zeigen:

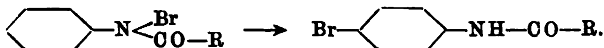


Das Anilin wird regenerirt bei der Einwirkung von Bromwasserstoff, Cyanwasserstoff, Jodwasserstoff, Wasserstoffsuperoxyd, Alkohol.

---

[1]) E. Bamberger, H. Büsdorf u. B. Szolayski, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 210. — [2]) l. c. 32, 2398. — [3]) K. Auwers u. S. Daecke, l. c. 32, 3373. — [4]) K. Auwers u. W. Richter, l. c. 32, 3381. — [5]) l. c. 32, 3573; vergl. 3635; Chem. Soc. Journ. 75, 1046.

Beim Erhitzen tritt Isomerisation ein: das Brom wandert in die Para-, oder, falls diese besetzt ist, in die beiden Orthostellen:



Jodirte aromatische Ketone gewann A. Collet[1]) durch die Einwirkung von feingepulvertem Jodkalium auf ω-Brom- oder ω-Chlorketone:



$$C_6H_5—CO—CH_2—Cl + KJ = KCl + C_6H_5—CO—CH_2—J.$$

Die Dämpfe dieser Jodverbindungen reizen, ebenso wie das von den Chlor- und Bromverbindungen bekannt ist, heftig die Augen.

A. Mouneyrat[2]) erhielt 25 bis 30 Proc. der theoretischen Menge an p-Chlorjodbenzol, als er Monochlorbenzol mit Aluminiumchlorid versetzte und Chlorjod bei 55 bis 60° einwirken liefs:



$$C_6H_5—Cl + ClJ = HCl + J—C_6H_4—Cl.$$

Die Substitution von Halogenen durch Hydroxyl und Alkyloxyl ist in folgenden Fällen studirt worden.

J. U. Nef[3]) wies nach, dafs die Tetrahalogenmethane bei der Umsetzung mit alkoholischem Kali nicht, wie man seither annahm, Carbonat liefern, sondern dafs in erster Linie Chloro- bezw. Bromoform entstehen, die weiter in Orthoameisensäureäther und Kohlenoxyd gespalten werden:



$$CCl_4;\quad CHCl_3;\quad CH(OC_2H_5)_3;\quad CO.$$

Molekulares Silber erzeugt aus Tetrabromkohlenstoff nur Kohle und Bromsilber, aus Bromoform dagegen Acetylen:



$$Br_3CH + CHBr_3 + 6\,Ag = 6\,AgBr + H—C \equiv C—H.$$

Jodoform liefert neben Acetylen auch Methan. Letzteres wird ferner aus Bromoform und Kupfer gebildet.

Die Einwirkung von Wasser auf α-, β- und γ-halogensubstituirte Fettsäuren hat E. De Barr[4]) studirt. Die gechlorten Fettsäuren zeigten folgende Umwandlungsziffern:

Cl_3 : 100 Proc. Cl_2 : 17,76 Proc. Cl : 47,11 Proc.

Monochlorsäuren:

	Proc.		Proc.
$Cl—CH_2—COOH$	47,11	$CH_3—CH_2—CHCl—COOH$ . .	7,5
$CH_3—CHCl—COOH$ . . .	11,41	$CH_3—CHCl—CH_2—COOH$ . .	37,38
$Cl—CH_2—CH_2—COOH$ . .	50,49	$Cl—CH_2—CH_2—CH_2—COOH$.	100,0

Die β- und γ-Säuren werden also alle leichter gespalten als die α-Isomeren.

---

[1]) Compt. rend. 128, 312. — [2]) l. c. 128, 240. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 308, 327. — [4]) Amer. chem. Journ. 22, 333—350.

Sehr locker sitzt das Brom in der Bromhexahydro-o-toluylsäure. Wässeriges Alkali erzeugt sofort die Oxysäure:



$$Br—C_7H_{12}—COOH + 2\,NaOH = HO—C_7H_{12}—COONa + NaBr + H_2O.$$

Auch die Aethoxysäure entsteht leicht. Neben der formulirten Oxysäure bildet sich noch die ungesättigte Tetrahydro-o-toluylsäure [1]).

Nitroparaffine hat R. A. Worstall [2]) aus den Kohlenwasserstoffen des amerikanischen Petroleums dargestellt. Das Hexan liefert hierbei 6 Proc. Mono-, 4 Proc. Dinitrohexan, das Heptan 16 Proc. Mono-, 24 Proc. Dinitroheptan; daneben bilden sich Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure und Kohlensäure.

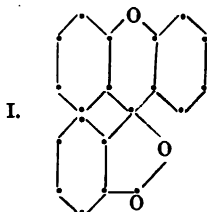
Die leichte Nitrirbarkeit tertiärer Wasserstoffatome hat W. Markownikoff [3]) an verschiedenen gesättigten Ringkohlenwasserstoffen, sowie u. a. am Dimethylpropylmethan beobachtet. Letzteres liefert sogar einen Trinitrokörper:

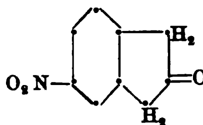


$$(CH_3)_2C(NO_2)—C(NO_2)_2—CH_2—CH_3.$$

Glatte Nitrirung des Naphtalins zu α-Nitronaphtalin erzielt H. Tryller [4]) mittelst einer Salpetersäure vom spec. Gew. 1,25, die Naphtalin nicht aufzulösen vermag, dadurch, daſs er einen elektrischen Strom durch die Masse schickt.

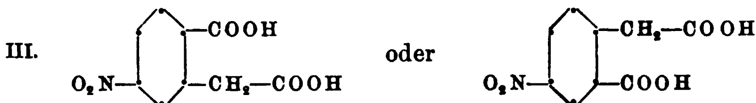
Bei der Nitrirung des Fluorans I





entstehen nach R. Meyer und L. Friedland [5]) Mononitro-, zwei Dinitro-, Tri- und Pentanitroderivate.

Bei der Nitrirung des β-Hydrindons II tritt die Nitrogruppe zu einem Methylen in die para-, zum anderen in die meta-Stellung.



Der Beweis für die Constitution wurde durch Oxydation zu

---

[1]) W. Sernow, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1167. — [2]) Amer. chem. Journ. 21, 218. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1441; Journ. russ. phys.-chem. Ges. 31, 47. — [4]) D. R.-P. 100417. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2108.

1.2.4-Nitrohomophtalsäure III erbracht. Der Eintritt der Nitrogruppe ertheilt den Methylengruppen saure Function: der Nitrokörper löst sich in Natronlauge mit intensiv purpurrother Farbe[1]).

Aus den Untersuchungen, welche A. F. Hollemann[2]) über die Nitrirung der Benzoësäure, ihres Methyl- und Aethylesters durchgeführt hat, sei folgende Tabelle angeführt, die den Einflufs der Temperatur zeigt:

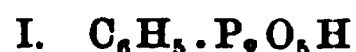
		-30^0	0^0	$+30^0$
$C_6H_5.CO.OH$	*o*	14,4	18,5	22,3
	m	85,0	80,2	76,5
	p	0,6	1,3	1,2
$C_6H_5.CO.O.CH_3$	*o*	23,6	21,0	25,7
	m	74,4	73,2	69,8
	p	2,0	(5,8)	4,5
$C_6H_5.CO.O.C_2H_5$	*o* . . .	25,5	28,3	27,2
	m . . .	73,2	68,4	66,4
	p . . .	1,3	3,3	5,9

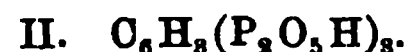
Es entstehen mithin in allen Fällen die drei Isomeren; das Hauptproduct, die meta-Verbindung, nimmt mit steigender Temperatur an Menge ab.

A. Werner und E. Stiasny[3]) haben in einer ausführlichen Studie über die Nitroderivate des Azo-, Azoxy- und Hydrazobenzols nachgewiesen, dafs viele Beobachtungen Janowsky's falsch waren und eine Reihe von Verbindungen aus der Literatur zu streichen sind!

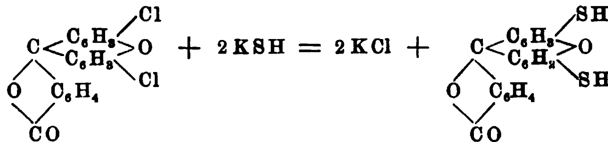
Bemerkenswerth ist, dafs der Eintritt einer Nitrogruppe in den zweiten Kern eines orthonitrirten Hydrazobenzols die Fähigkeit desselben zur Wasserabspaltung unter Ringschlufs, wenn nicht vollkommen aufhebt, so doch in bedeutendem Mafse einschränkt.

Aus Benzol und Phosphorpentoxyd bei 110 bis 120^0 erhielt H. Giran[4]) Benzolmonodimetaphosphorsäure als ziegelrothes Pulver (I). Bei 200 bis 210^0 entsteht die Benzoltridimetaphosphorsäure (II) als gelbes Pulver:





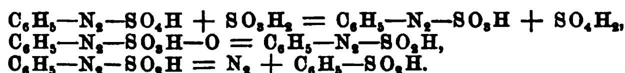
Die Umsetzung von Fluoresceïnchlorid, die mit Kali so schwer geht, gelingt mit Kaliumsulfhydrat sehr leicht schon auf dem Wasserbade:



[1]) F. Heusler und H. Schieffer, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 33. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 267—291. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3256. — [4]) Compt. rend. 129, 964.

Auch die Alkalisalze von Thiophenolen reagiren leicht[1]).

Den Ersatz der Diazogruppe durch den Sulfinsäurerest bewirkt L. Gattermann[2]) dadurch, dafs er das Diazosulfat mit gasförmiger schwefliger Säure in der Kälte behandelt, dann wird Kupferpulver eingetragen. Der Procefs kann durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:

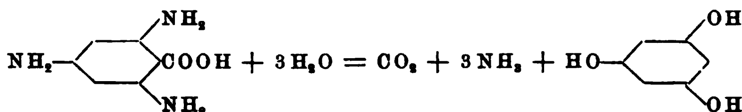


$$C_6H_5—N_2—SO_4H + SO_3H_2 = C_6H_5—N_2—SO_3H + SO_4H_2,$$
$$C_6H_5—N_2—SO_3H—O = C_6H_5—N_2—SO_2H,$$
$$C_6H_5—N_2—SO_2H = N_2 + C_6H_5—SO_2H.$$

Das Kupfer wirkt also der Hauptsache nach reducirend.

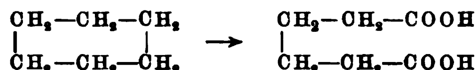
Ein Verfahren zur Darstellung des bisher nur umständlich und kostspielig zu erhaltenden Phloroglucins beruht auf folgender Reaction[3]):

Trinitrobenzoësäure wird reducirt zu Triamidobenzoësäure, deren mineralsaure Salze werden dann mit Wasser auf 100° erhitzt:



Oxydationen.

Ueber die Darstellung der Adipinsäure aus der kaukasischen Naphtafraction (Sdp. 78 bis 82°) mittelst Salpetersäure (spec. Gew. 1,42) machte O. Aschan[4]) nähere Angaben. Damit ist bewiesen, dafs diese Fraction den Hexamethylenring enthält:



Die Ausbeute betrug im Mittel 17 bis 18 g aus 100 g Kohlenwasserstoff.

Die Wirkung von Kaliumpersulfat auf aromatische Kohlenwasserstoffe erstreckt sich nach C. Moritz und R. Wolffenstein[5]) auf die Oxydation der Seitenketten in der Weise, dafs einerseits nur Wasserstoff entzogen, andererseits derselbe durch Sauerstoff substituirt wird. So liefert Toluol Benzaldehyd und Dibenzyl:



$$C_6H_5—CH_3 \longrightarrow C_6H_5—CHO \text{ und } C_6H_5—CH_2—CH_2—C_6H_5.$$

[1]) L. Gattermann, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1127. — [2]) l. c. 32, 1136. — [3]) L. Cassella u. Co., D. R.-P. 102358, 103683. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1771. — [5]) l. c. 32, 430.

Aethylbenzol liefert neben Phenylacetaldehyd das Dimethyldibenzyl:



$$C_6H_5-CH(CH_3)-CH(CH_3)-C_6H_5.$$

Letzteres (Schmelzp. 123,5°) müfste eigentlich in zwei stereoisomeren Formen auftreten. Die Oxydation der am Benzol sitzenden Methylgruppe zur Aldehydgruppe



$$C_6H_5-CH_3 + O_2 = H_2O + C_6H_5-CHO$$

erzielte die Société Chimique des Usines du Rhône anct. Gilliard, P. Monnet et Cartier[1]) durch Verwendung von regenerirtem Mangansuperoxyd und Schwefelsäure.

Während symmetrisches Dibromdifluoräthylen durch Sauerstoff leicht zu Dibromfluoressigsäure oxydirt wird:



$$BrFC{=}CFBr \longrightarrow Br_2FC-CO.OH$$

ergab Tribromfluoräthylen neben Pentabromfluoräthan Dibromfluoressigsäure und Tribromessigsäure. Fluorbromessigsäurebromid konnte aus Dibromfluoräthylen gewonnen werden:



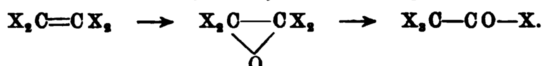
$$BrFC = CHBr \longrightarrow BrFCH-CO-Br$$

Perchloräthylen wird durch Ozon in Trichloracetylchlorid übergeführt:



$$Cl_2C{=}CCl_2 \longrightarrow Cl_3C-CO-Cl.$$

Für diese und andere ähnliche Oxydationen nimmt F. Swarts[2]) an, dafs sich entsprechend einer von Henry aufgestellten Theorie intermediär instabile Aethylenoxydverbindungen bildeten:



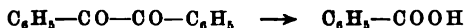
$$X_2C{=}CX_2 \longrightarrow X_2C\underset{O}{\diagdown\!\diagup}CX_2 \longrightarrow X_3C-CO-X.$$

Versuche, Benzoin und Benzil elektrolytisch zu oxydiren, hat J. H. James[3]) ausgeführt. Unter den günstigsten Bedingungen in alkoholischer Natronlösung entstanden aus ersterem Körper 18 Proc. Benzoësäure:



$$C_6H_5-CH(OH)-CO-C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5-COOH.$$

Benzil gab in der gleichen Lösung keine definirbaren Producte, dagegen konnten im Maximum 14,5 Proc. Benzoësäure



$$C_6H_5-CO-CO-C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5-COOH$$

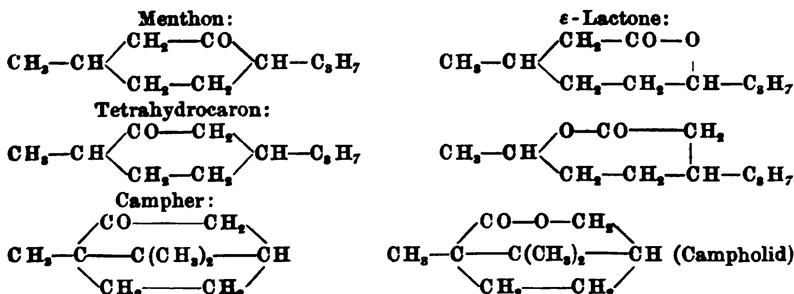
erhalten werden, als in alkoholischer Schwefelsäurelösung operirt wurde.

Das Caro'sche Reagens: concentrirte Schwefelsäure und über-

---

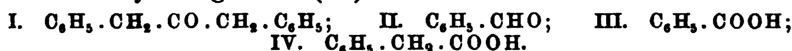
1) D. R.-P. 101221. — 2) Bull. Acad. roy. Belgique [3] 36, 512. — 3) Amer. Chem. Journ. 21, 889.

schwefelsaure Salze [1]), ist nach den Untersuchungen von A. Baeyer und V. Villiger [2]) ein specifisch auf Ketone wirkendes Mittel und zwar ähnlich wie Hydroxylamin. Vorläufig wurden erhalten aus:



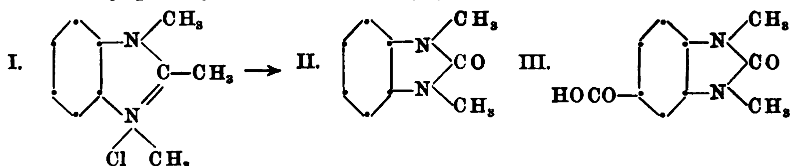
Aus Aceton entstand ein Acetonsuperoxyd, $C_3H_6O_2$, Schmelzp. 132 bis 133°, das beim Schlag und beim Reiben sehr heftig explodirt.

Dibenzylketon (I) zersetzt sich an der Luft unter dem Einfluſs des Lichtes in Benzaldehyd (II), Benzoësäure (III) und Phenylessigsäure (IV):



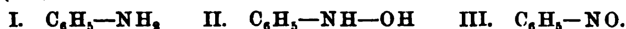
Bei Ausschluſs der Luft bildet sich Kohlensäure, Toluol und ein complicirter Körper [3]).

Nach J. Pinnow und C. Saemann [4]) entstehen bei der Oxydation von Benzimidazolhalogenalkylaten (I) Derivate des Dimethylphenylenharnstoff's (II):



Enthält der Benzolkern eine Methylgruppe, so wird diese gleichzeitig in Carboxyl verwandelt (III).

Ein bisher nicht isolirtes oxydirendes Agens, das N. Caro [5]) in gewissen Persulfatsorten entdeckte, führt Anilin (I) in Nitrosobenzol (III) über:



E. Bamberger und F. Tschirner [6]) haben neuerdings durch

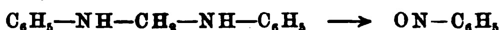
[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 845. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3625. — [3]) E. C. Fortey, Chem. Soc. Journ. 75, 871. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2181. — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 845. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1675.

eine gewisse Abänderung des Caro'schen Verfahrens den Procefs bei der Zwischenstufe fixirt und so Phenylhydroxylamin (II) dargestellt.

Auch bei Ortho- und Paratoluidin gelang die Reaction.

E. Bamberger und F. Tschirner[1]) fanden unter den Producten, die Anilin in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Formaldehyd mit Permanganat liefert: Nitrobenzol, Azoxybenzol und Di-p-diamidodiphenylmethan.

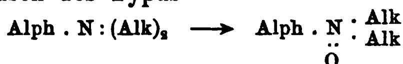
Methylendiphenyldiimid, das primäre Einwirkungsproduct von Formaldehyd auf Anilin



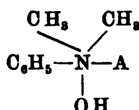
$$C_6H_5-NH-CH_2-NH-C_6H_5 \longrightarrow ON-C_6H_5$$

liefert mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung Nitrosobenzol. Letzterer Körper entsteht auch aus Phenylhydroxylamin, welches einerseits weiter bis zu Nitrobenzol oxydirt werden kann.

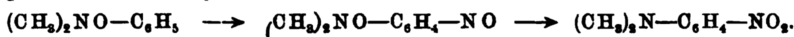
Dimethylanilin nimmt aus wässeriger Wasserstoffsuperoxydlösung ein Atom Sauerstoff auf, ein Verhalten, das allen bisher untersuchten Basen des Typus



gemein ist. Das Dimethylanilinoxyd bildet glasglänzende, farblose, in Wasser spielend leicht lösliche Prismen. Die in wässeriger Lösung sauer reagirenden, bitter schmeckenden Salze des Typus



krystallisiren alle sehr gut. Der Sauerstoff der Base ist lose gebunden. Er tritt beim Schmelzen aus, ferner ebenso unter Rückbildung von Dimethylanilin bei der Einwirkung von Reductionsmitteln. Salpetrige Säure verwandelt das Oxyd in ortho- und para-Nitrodimethylanilin:



$$(CH_3)_2NO-C_6H_5 \longrightarrow (CH_3)_2NO-C_6H_4-NO \longrightarrow (CH_3)_2N-C_6H_4-NO_2.$$

Vom Trimethylaminoxyd unterscheidet sich das Dimethylanilinoxyd durch den Mangel an Reductionsvermögen und durch die sehr viel geringere Neigung zur Abgabe des Sauerstoffs: alkalisch-wässerige Lösungen können längere Zeit ohne merkbare Veränderung gekocht werden.

Das aus m-Nitrodiazobenzolimid durch Schwefelsäure entstehende Nitroaminophenol I glaubte P. Friedländer[2]) zu dem Nitro-p-chinon II oxydirt zu haben, F. Kehrmann und

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 342; vgl. R. Wolffenstein, l. c. 688; E. Bamberger, l. c. 1159. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1386.

M. Idzkowska[1]) wiesen indeſs nach, daſs das Oxydationsproduct ein Diphenylaminderivat (III oder IV) ist:

I. OH, NO_2, NH_2 II. O, NO_2, O III. O, NO_2—, —NH—, —NO_2, —OH, O

IV. HO—, O_2N, —NH—, NO_2, O, O

Die Oxydation des Dichinoyltetroxims (I) mit unterchlorigsaurem Natrium führt zum Tetranitrosobenzol (II), farblose Nadeln, Schmelzp. 93°, die durch Salpetersäure erst nach stundenlangem Kochen zu III nitrirt werden. Aus dem Dichinoyltetroxim (I) erzeugte Salpetersäure das Dinitrosodioxim IV[2]):

I. N.OH, =N.OH, =N.OH, N.OH II. NO, —NO, —NO, NO III. NO, O_2N—, —NO, —NO, NO IV. N.OH, =N—O, =N—O, N.OH

Zur Gewinnung von Osazonen der Orthodiketone eignet sich nach H. Biltz[3]) die Oxydation der Aldehydphenylhydrazone durch Luft in alkalisch-alkoholischer Lösung:

$$2\,C_6H_5{-}NH{-}N{=}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow C_6H_5{-}NH{-}N{=}\underset{\displaystyle H_5C_6}{\underset{|}{C}}{-}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}{=}N{-}NH{-}C_6H_5$$

Reductionen.

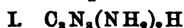
Die Versuchsbedingungen, unter denen Benzil elektrolytisch in Benzoin überführbar ist,

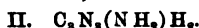
$$C_6H_5{-}CO{-}CO{-}C_6H_5 + H_2 = C_6H_5{-}CH(OH){-}CO{-}C_6H_5$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1065. — [2]) R. Nietzki und W. Geese, l. c. 32, 505. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 305, 170; vergl. H. Biltz und A. Wienands, l. c. 308, 1.

hat J. H. James[1]) festgestellt. Die höchste Ausbeute in alkoholisch-wässeriger Salzsäure betrug 39 Proc.

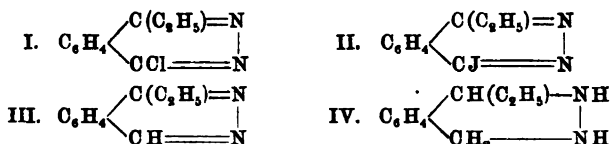
Während die Reduction von Cyanurchlorid zum Cyanurwasserstoff nicht gelang, konnte der Diaminocyanurwasserstoff (I), Schmelzp. 329°, aus Chlorcyanurdiamin mit Jodwasserstoff und Jodphosphonium, sowie analog der Monaminocyanurwasserstoff (II), Schmelzp. 228°, erhalten werden[2]):


I. $C_3N_3(NH_2)_2H$


II. $C_3N_3(NH_2)H_2$.

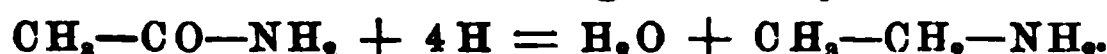
Ersterer ist identisch mit dem Formoguanamin[3]).

Bei der Reduction des Aethylchlorphtalazins (I) zu Aethylphtalazin (III) mittelst Phosphor und Jodwasserstoff isolirte V. Paul[4]) das Substitutionszwischenproduct (II), Aethyljodphtalazin:



Natriumamalgam reducirte III weiter zu Tetrahydroäthylphtalazin IV.

Die Reduction des Acetamids zu Aethylamin führte Guerbet[5]) durch unter Verwendung von Amylalkohol und Natrium:


$$CH_3—CO—NH_2 + 4H = H_2O + CH_3—CH_2—NH_2.$$

Die elektrolytische Reduction von Säureamiden zu den Basen in schwefelsaurer Lösung ist Th. B. Baillie und J. Tafel[6]) bei folgenden Körpern gelungen. Aus:

$C_6H_5.CO.NH_2$	entstand	Benzylamin
$C_6H_5.CO.N(CH_3)_2$	„	Dimethylbenzylamin
$CH_3.CO.NHC_6H_5$	„	Aethylanilin
$CH_3.CO.NH.C_6H_4.CH_3$ ...	„	Aethyl-o-toluidin
$CH_3.CO.NC_9H_{10}$	„	Aethyltetrahydrochinolin
$C_6H_5.CO.NC_5H_{10}$	„	Benzylpiperidin
$CH_2.CO$ / $CH_2.CO$ >$N.C_6H_5$	„	Phenylpyrrolidon

Ferner wurde Caffeïn so in Desoxycaffeïn und Theobromin in Desoxytheobromin[7]) übergeführt.

Die elektrolytische Reduction von nitrirten Fettderivaten hat P. Pierron[8]) durchgeführt. Bei 15 bis 20° bildet

---

[1]) Amer. Chem. Soc. Journ. 21, 889. — [2]) O. Diels, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 695. — [3]) l. c. 32, 1220. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2017. — [5]) Compt. rend. 129, 61—63; Bull. soc. chim. 21, 788; vgl. J. Tafel, Ber. d. d. chem. Ges. 22, 1865; 23, 708. — [6]) l. c. 32, 68. — [7]) l. c. 32, 3194, 3206. — [8]) Bull. soc. chim. 21, 780—785.

sich das β-Alkylhydroxylamin, bei 70 bis 75° das entsprechende Amin:



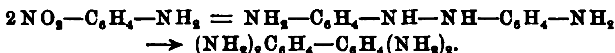
$$CH_3-NO_2 \longrightarrow CH_3-NH-OH \longrightarrow CH_3-NH_2.$$

Wie schon vom o- und p-Nitrotoluol bekannt ist, kann auch m-Nitrotoluol nach A. Rohde[1]) elektrolytisch zu m-Azotoluol reducirt werden:



$$2\,C_6H_5-NO_2 + 8\,H = 4\,H_2O + C_6H_5-N{=}N-C_6H_5.$$

m-Diamidohydrazobenzol gewinnt die Anilinölfabrik von A. Wülfing[2]) mit 80 Proc. Ausbeute durch elektrolytische Reduction des m-Nitroanilins:



$$2\,NO_2-C_6H_4-NH_2 = NH_2-C_6H_4-NH-NH-C_6H_4-NH_2$$
$$\longrightarrow (NH_2)_2C_6H_4-C_6H_4(NH_2)_2.$$

Der Körper läfst sich leicht in Diamidobenzidin umlagern.

Dieselbe Firma[3]) liefs sich auch ein Verfahren zur elektrolytischen Reduction aromatischer Nitroverbindungen zu Azo- und Hydrazoverbindungen patentiren. Die alkoholische Lösung der Nitrokörper wird durch den Zusatz neutraler Alkalisalze von organischen Säuren leitend gemacht.

Hydrolyse.

Die Hydrolyse von aromatischen Säureamiden



$$C_6H_5-CO-NH_2 + H_2O = C_6H_5-CO-O-NH_4$$

wurde von J. Remsen und E. E. Reid[4]) quantitativ studirt. Hierbei ergab sich, dafs Substituenten der m- und p-Stellung einigen, jedoch wenig verzögernden Einflufs auf die Hydrolyse ausüben. In den Orthosubstituenten dagegen liegen schützende Gruppen vor, besonders übt die Nitrogruppe einen solchen aus. Im Allgemeinen stimmen die Resultate mit den von V. Meyer bei der Esterificirung erhaltenen überein, jedoch hat bei obigem Procefs das „Gewicht“ der Substituenten einen geringen Einflufs.

Die von H. Goldschmidt und L. Oslan[5]) ausgeführte Messung des zeitlichen Verlaufs der Umsetzung des Acetessigesters mit Natron in wässeriger Lösung zeigte, dafs dieser Procefs eine Reaction erster Ordnung ist, woraus folgende Schlüsse zu ziehen sind:

1. Der Acetessigester ist in wässeriger Lösung eine so starke Säure, dafs er beim Zusammenbringen mit der äquivalenten Menge eines Alkalis nahezu vollständig in Natracetessigester übergeht.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 322. — [2]) D. R.-P. 100233. — [3]) D. R.-P. 100234. — [4]) Amer. Chem. Journ. 21, 281—348. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3390.

2. Dieser wird von dem Alkali nicht in merkbarer Weise angegriffen. Die Verseifung erfolgt also fast ausschliefslich, indem der freie Ester mit dem freien Alkali sich umsetzt.

3. Das Verseifungsproduct: Natriumacetacetat, vermag in wässeriger Lösung kein zweites Natrium unter Bildung eines secundären Salzes aufzunehmen.

Soweit der Ester elektrolytisch dissociirt ist, ist er nach der Enolform



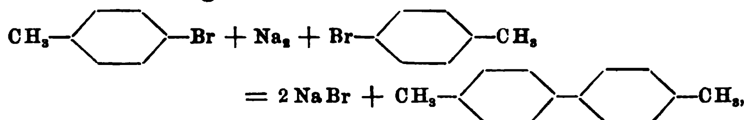
$$CH_3.C(OH):CH.CO.OC_2H_5$$

constituirt.

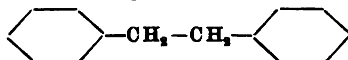
Verkettungen.

1. C—> <—C.

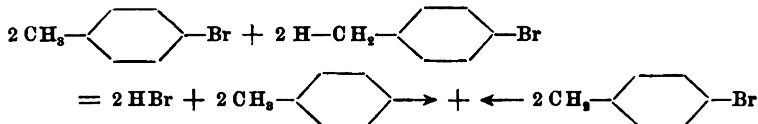
Bei der Entnahme von Brom aus aromatischen Körpern durch Natrium (Fittig'sche Reaction) tritt nicht allein eine normale Verkettung ein:



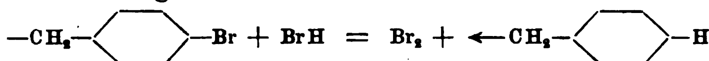
sondern auch eine Verkettung zwischen den Seitenketten:



M. Weiler[1]) führt dies in ähnlicher Weise, wie J. U. Nef[2]), auf die intermediäre Bildung ungesättigter Körper zurück:



die letzteren reagiren mit Bromwasserstoff:

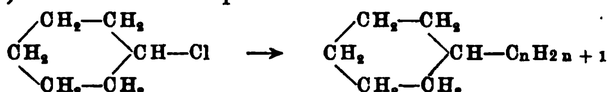


Diese Auffassung hätte eine äufsere Aehnlichkeit mit den Umsetzungen von Elektrolyten. Die während der Reaction mittelst Wechselstrom und Telephon auf Leitfähigkeit angestellte Untersuchung der Lösungen hatte indefs einen negativen Erfolg.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1056. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 298, 272; vergl. hierzu M. Pellegrin, Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 457.

Aus Chlorhexanaphten und Zinkalkylen erhielt N. Kursanoff[1]) die Substitutionsproducte:



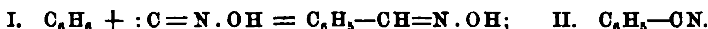
Die Einführung von Alkylen in das Pyridin gelingt bekanntlich leicht durch Behandlung der Base mit Alkylhaloiden. A. Ladenburg[2]) machte neuerdings die Beobachtung, dafs alkoholhaltiges Aethylendijodid bei Temperaturen über 300° zwar auch auf Pyridin wirkt, dafs aber dabei lediglich α- und γ-Aethylpyridin entstehen. Es mufs also eine Umsetzung des Aethylenjodids mit dem Alkohol vorangegangen sein, indem der aus ersterem sich abspaltende Jodwasserstoff Jodäthyl erzeugte.

Aethylirte Phenole wurden von P. Jannasch und A. Rathjen[3]) in derselben Weise erhalten, wie ersterer Forscher früher[4]) mit A. Bartels aromatische Kohlenwasserstoffe dargestellt hatte: Combination von Aethyläther, Aluminiumchlorid und dem Phenol. Auch hier sind die Ausbeuten an den folgenden Körpern reichlich:



$$HO{-}C_6H_3(C_2H_5)_2;\quad HO{-}C_6H(C_2H_5)_4;\quad HO{-}C_6H_2(CHO)(C_2H_5)_2.$$

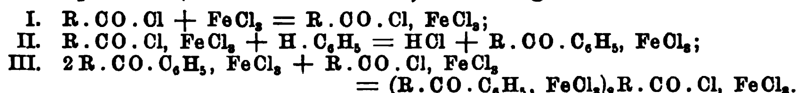
Nach R. Scholl[5]) liefern Benzolkohlenwasserstoffe (und Phenoläther) mit Knallquecksilber und Aluminiumchlorid aromatische Aldoxime I:



$$\text{I.}\quad C_6H_6 + :C{=}N.OH = C_6H_5{-}CH{=}N.OH;\qquad \text{II.}\quad C_6H_5{-}CN.$$

Bei der Reaction spielt der Wassergehalt des Aluminiumchlorids mit: ohne Wasser tritt die Aldoximbildung zurück und es entsteht Benzonitril II. Neben diesem und dem Benzsynaldoxim (I) traten Benzaldehyd und Benzamid auf.

M. Nencki[6]) hat mit seinen Schülern die Versuche, organische Synthesen mittelst Eisenchlorid zu bewerkstelligen, fortgesetzt[7]). Aus der Combination mit Benzol und Benzoylchlorid wurde eine Eisenverbindung, $C_{33}H_{25}Cl_{10}Fe_3O_3$, in stark hygroskopischen Krystallen isolirt. Es wurde ferner die Entstehung des Benzophenons (und anderer Ketone) durch folgende Phasen illustrirt:



$$\text{I.}\quad R.CO.Cl + FeCl_3 = R.CO.Cl,\ FeCl_3;$$
$$\text{II.}\quad R.CO.Cl,\ FeCl_3 + H.C_6H_5 = HCl + R.CO.C_6H_5,\ FeCl_3;$$
$$\text{III.}\quad 2R.CO.C_6H_5,\ FeCl_3 + R.CO.Cl,\ FeCl_3 = (R.CO.C_6H_5,\ FeCl_3)_2R.CO.Cl,\ FeCl_3.$$

Mittelst Eisenchlorid kann in Phenol, sowie dessen einatomige Substitutionsproducte nur ein Säure- resp. Alkylrest eingeführt werden, die zwei- und dreiatomigen Phenole dagegen bilden Disubstitute. Eine Eigenthümlichkeit des Eisenchlorids

---

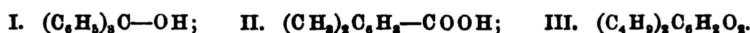
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2972. — [2]) l. c. 32, 42. — [3]) l. c. 32, 2391. — [4]) l. c. 31, 1716. — [5]) l. c. 32, 3493. — [6]) l. c. 32, 2414. — [7]) l. c. 30, 1766.

gegenüber dem Aluminiumchlorid ist bei der Combination: Resorcin und tertiäres Butylchlorid, beobachtet worden. Ersteres liefert den Trikörper I, letzteres nur die Diverbindung II:



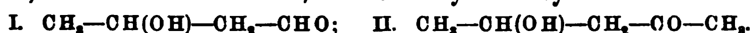
I. $(C_4H_9)_2C_6H_2(OH).OC_4H_9$; II. $(C_4H_9)_2C_6H_2(OH)_2$.

Resorcin gab auch mit Essigsäureanhydrid und Eisenchlorid das Resodiacetophenon, doch war die Ausbeute geringer als bei Verwendung von Aluminiumchlorid. Als Nebenwirkungen kommen bei Eisenchlorid ferner die chlorirende[1]) und die oxydirende in Betracht. So entsteht aus Chloroform und Benzol neben Triphenylmethan auch das Carbinol I, aus Acetylchlorid und m-Xylol neben dem Keton die Xylylsäure II, aus Butylchlorid und Hydrochinon nicht das Dibutylhydrochinon, sondern das Chinon III:



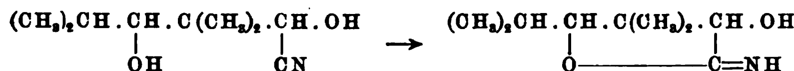
I. $(C_6H_5)_3C-OH$; II. $(CH_3)_2C_6H_3-COOH$; III. $(C_4H_9)_2C_6H_2O_2$.

Die bekannte Verkettung von Aldehyden (Würtz' Aldolbildung) und von Gemischen derselben mit Ketonen wird durch Cyankalium als Condensationsmittel sehr begünstigt[2]). So wurden, aufser Aldol I selbst, erhalten Hydracetylaceton II:



I. $CH_3-CH(OH)-CH_2-CHO$; II. $CH_3-CH(OH)-CH_2-CO-CH_3$.

Dagegen wirkt im Gemisch Aceton-Isobutyraldehyd das Cyankalium lediglich auf den letzteren Körper und es bildet sich ein Imidoäther:



$$\begin{array}{l}(CH_3)_2CH.\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}.C(CH_3)_2.\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}.OH\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}(CH_3)_2CH.CH.C(CH_3)_2.CH.OH \\ \qquad\quad\;\, | \qquad\qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad\;\, O\text{———————}C=NH\end{array}$$

Die Condensation von Nitromethan mit aromatischen Aldehyden, die mit Kaliumcarbonat nicht, mit Chlorzink nur in einigen Fällen gelingt, bewirkte J. Thiele[3]) mittelst methylalkoholischen Kalis. So wurde unter anderen aus Benzaldehyd das ω-Nitrostyrol (I), aus Terephtalaldehyd das Bisnitroproduct (II) erhalten:



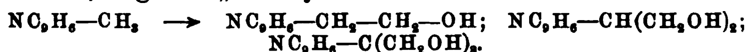
I. $C_6H_5-CH=CH-NO_2$; II. $NO_2-CH=CH-C_6H_4-CH=CH-NO_2$.

Das der letzteren Verbindung entsprechende, bei der Reaction primär entstehende Kalisalz liefert mit Essigsäure die Hydroxyverbindung:



$$NO_2-CH_2-CH(OH)-C_6H_4-CH(OH)-CH_2-NO_2.$$

Formaldehyd liefert mit Chinaldin, wie W. Königs[4]) aufklärte, folgende „Methylol“-derivate:



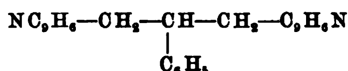
$NC_9H_6-CH_3 \longrightarrow NC_9H_6-CH_2-CH_2-OH$; $NC_9H_6-CH(CH_2OH)_2$; $NC_9H_6-C(CH_2OH)_3$.

---

[1]) V. Thomas, Compt. rend. 126, 1211. — [2]) L. Kohn, Monatsh. f. Chem. 19, 519; L. Claisen, Liebig's Ann. d. Chem. 306, 322. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1293. — [4]) l. c. 32, 223.

Das erstere ist bereits von Methner[1]) als Chinaldinalkanin beschrieben.

W. Königs[2]) fand ferner, dafs Benzaldehyd zwei Molekel Chinaldin (und Lepidin) verkuppelt:



dafs Formaldehyd mit stickstoffhaltigen Basen verschiedenartige Substitutionsproducte liefert, aus Benzyllepidin und Benzylchinaldin Isomere der Formel I:

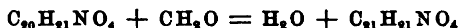


aus Benzylchinaldin aufserdem das Gebilde II.

Aus Methylacridin entstehen:

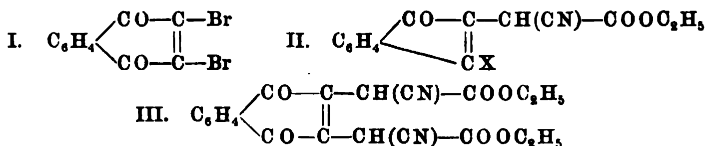


Solche Methylolverbindungen wurden auch aus Desoxycinchonin und Desoxyconchinin erhalten, während Papaverin unter Wasseraustritt



ein „Methylenpapaverin" bildet.

Bihalogenirte Chinone und Indone, z. B. 2,3-α-Dibromnaphtachinon (I), reagiren nur mit einer Molekel Malonester, dagegen theilweise mit Cyanessigester zweifach (II und III). Das Dichlorindon liefert mit Cyanessigester nur das Monosubstitut II:



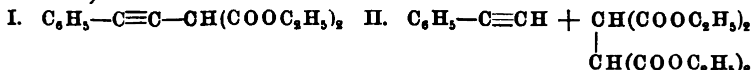
C. Liebermann[3]) vermuthet, dafs dies durch irgend welche, der Malongruppe eigenthümliche räumliche Verhältnisse bedingt sei. In dem Gebilde IV



wird das Halogenatom leicht durch Basen substituirt, Aethylamin bildet z. B. den Ring V.

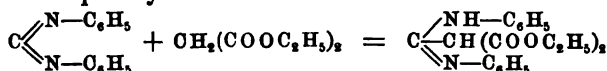
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2689. — [2]) l. c. 32, 3599. — [3]) l. c. 32, 916.

Jodphenylacetylen reagirt mit Natriummalonester nicht normal. Statt der Verbindung I werden die Ausweichproducte II erhalten [1]):



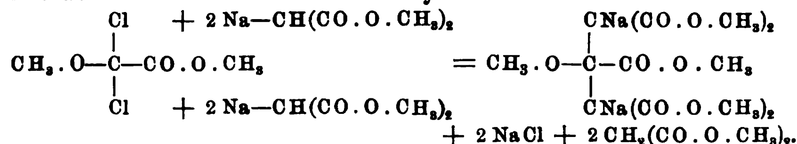
Dagegen scheint die Verkettung bei Gegenwart von Zinkstaub zu gelingen.

Carbodiphenylimid addirt Malonester:

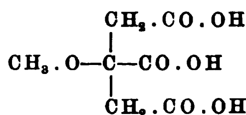


Aehnlich verhalten sich Acetessigester, Acetylaceton und ähnliche Verbindungen. Die Addition tritt nur ein bei Anwesenheit von Natriumäthylat [2]).

Natriummalonsäureester verkettet sich in normaler Weise mit dem Dichloroxalsäuremethylester:



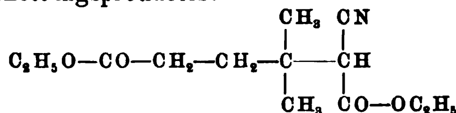
Das Verkettungsproduct wurde auf dem üblichen Wege in Methylocitronensäure übergeführt [3]):



Die Synthese des Dicarbintetracarbonsäureesters gelingt nach R. Blank und E. Samson [4]) aus Brommalonester (träger aus Chlormalonester) beim Erhitzen mit trockenem Kaliumcarbonat in Benzollösung:



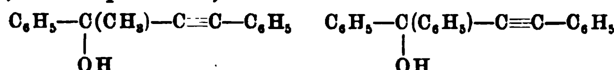
Bei der Umsetzung von Natriumcyanessigester mit γ-Bromisocapronsäureester erhielt W. A. Noyes [5]) nur 10 Proc. des normalen Verkettungsproductes:



[1]) J. U. Nef, Liebig's Ann. d. Chem. 308, 306. — [2]) W. Traube und A. Eyme, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3176. — [3]) R. Anschütz und Th. Clarke, Liebig's Ann. d. Chem. 306, 28. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 860. — [5]) l. c. 32, 2288.

Der Bromester wurde zum gröfsten Theile in eine ungesättigte Verbindung verwandelt.

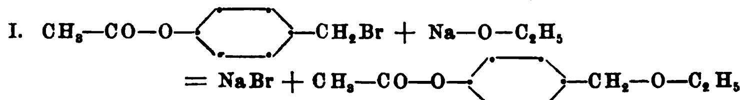
Natriumphenylacetylen addirt sich an Ketone, wie Aceto-, Benzophenon[1]):



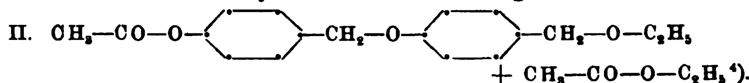


Bei dem Interesse, welches die Untersuchungen von Williamson aus den Jahren 1851 und 1852 über die Bildung einfacher und gemischter Aether aus den Alkoholen für die Geschichte der organischen Chemie besitzen, mufs hier einer Publication von A. H. Peter[2]) gedacht werden. Der Genannte hatte als Experte in einem Patentstreit zu fungiren, in dem es sich um die Verwendung der gemischten Aether zur Herstellung von Pyroxylinlösungen handelte. Die eine Partei hatte behauptet, Aethylamyläther nach Williamson dargestellt zu haben, die andere, dafs diese Methode den Körper überhaupt nicht liefere. Die Aufklärung ergab, dafs die Concentration der Schwefelsäure eine entscheidende Rolle spielt. 85 proc. Säure ergab genau die von Williamson beschriebene Aetherification des Gemisches von Aethyl- und Amylalkohol, 96 proc. Säure dagegen Ströme von schwefliger Säure und ein übelriechendes Destillat, aus welchem die Isolirung der Aether schwierig sein dürfte. Nach Mamortow[3]) kann man bekanntlich nach diesem Verfahren auch hochmolekulare Aether darstellen.

Aus acylirten Oxybenzylbromiden und Natriumalkoholat entstehen nicht die normalen Verkettungsproducte I:



sondern substituirte Benzyläther II neben Essigäther:



Eine gröfsere Versuchsreihe über das Verhalten von Natriumalkoholaten zu α-Bromfettsäureestern ist zunächst in Bezug auf die gesättigten Alkohole abgeschlossen worden[5]). Studirt wurden folgende einwerthige Alkohole:

---

[1]) J. U. Nef, Liebig's Ann. d. Chem. 308, 281. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1419. — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29, 208. — [4]) K. Auwers, F. A. Traun u. R. Welde, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3317. — [5]) C. A. Bischoff, l. c. 32, 1748, 1755, 1761, 1940, 1948, 1953.

I. Methyl: $HO.CH_3$ — II. Aethyl: $HO.CH_2.CH_3$

III. Propyl: $HO.CH_2.CH_2.CH_3$ — IV. Butyl: $HO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$

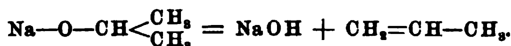
V. Octyl: $HO.[CH_2]_7.CH_3$ — VI. Isopropyl: $HO.CH<^{CH_3}_{CH_3}$

VII. sec. Butyl: $HO.CH<^{CH_3}_{CH_2.CH_3}$ — VIII. Isocapryl: $HO.CH<^{CH_3}_{[CH_2]_5.CH_3}$

IX. Isobutyl: $HO.CH_2.CH<^{CH_3}_{CH_3}$ — X. Isoamyl: $HO.CH_2.CH_2.CH<^{CH_3}_{CH_3}$

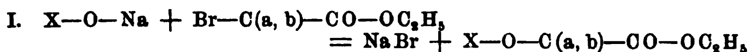
XI. tert. Butyl: $HO.C(CH_3)_3$

Bei der Herstellung der erforderlichen Natriumverbindungen wurde beobachtet, dafs Natriumisopropylat im Vacuum bei höherer Temperatur nicht zu constantem Gewicht getrocknet werden kann, da es in Propylen zerfällt:



$$Na—O—CH<^{CH_3}_{CH_3} = NaOH + CH_2{=}CH—CH_3.$$

Die übrigen Natriumverbindungen konnten entweder durch Auflösen des Metalls in überschüssigem Alkohol und Abdestilliren des letzteren im Vacuum oder durch Einwirkung des Metalls auf den mit Ligroin verdünnten Alkohol dargestellt werden. Neben der normalen Reaction



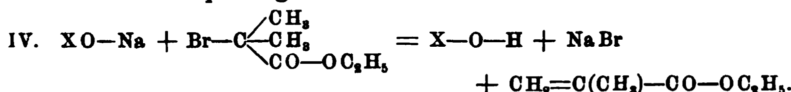
$$\text{I.}\quad X—O—Na + Br—C(a,b)—CO—OC_2H_5 = NaBr + X—O—C(a,b)—CO—OC_2H_5$$

trat theilweise Verseifung des Bromesters (II) bezw. des Verkettungsproductes (III) ein:



$$\text{II.}\quad Br—C(a,b)—CO—O—Na; \qquad \text{III.}\quad X—O—C(a,b)—CO—O—Na.$$

Ferner fand Abspaltung von Bromwasserstoff statt:



$$\text{IV.}\quad XO—Na + Br—C(CH_3)(CH_3)—CO—OC_2H_5 = X—O—H + NaBr + CH_2{=}C(CH_3)—CO—OC_2H_5.$$

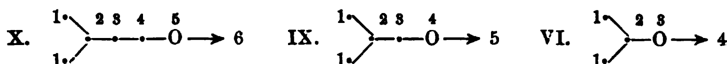
Die aus dem Bromisobutter- bezw. Bromisovaleriansäureester so gebildeten ungesättigten Ester polymerisirten sich theils bei der Reaction, theils bei der Rectification der Verkettungsproducte. Die letztere führte zu Fractionstabellen und -curven, aus denen sich eine dynamische Scala für die Alkohole aufstellen liefs. Zunächst sei hervorgehoben, dafs die „Ausweichreaction IV“, die für die dynamisch ungünstigen Verhältnisse charakteristisch ist, nicht bei den normalen Alkoholen: Methyl, Aethyl, Propyl, wohl aber bei denen mit gröfserer Kette: Butyl und Octyl, auftrat, ferner bei sämmtlichen Alkoholen mit zwei Kettenzweigen und beim Trimethylcarbinol. Aus dem grofsen Zahlenmaterial seien hier die Procentzahlen angeführt, welche sich nach einstündigem Kochen in Ligroin vom Siedep. 65 bis 70° ergaben. Die Alkohole sind

entsprechend der obigen Uebersicht numerirt. *A* bedeutet das abgespaltene Brom, *B* das unangegriffene Alkylat, *C* den verseiften Bromester, *D* das verseifte Verkettungs- bezw. Ausweichproduct:

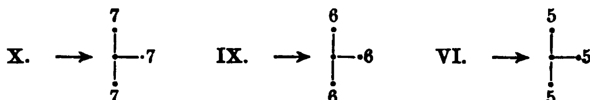
	$Br{-}C(CH_3)(H){-}CO{-}O{-}C_2H_5$				$Br{-}C(C_2H_5)(H){-}CO{-}O{-}C_2H_5$			
Nr.	*A*	*B*	*C*	*D*	*A*	*B*	*C*	*D*
I.	89	0	1	10	84	1	0	15
II.	87	0	0	13	84	1	0	15
III.	84	0	0	16	78	2	2	18
IV.	85,5	1,5	1	12	81	8	3	8
V.	87	2	1	10	—	—	—	—
VI.	77	1	4	18	71	1	3	25
IX.	86	2	2	10	84	2,5	2	11,5
X.	80	1	5	14	79,5	1,5	5	14
XI.	74,5	3	6	16,5	80,5	1	3	15,5

	$Br{-}C(CH_3)(CH_3){-}CO{-}O{-}C_2H_5$				$Br{-}C(H)(CO{-}OC_2H_5){-}CH(CH_3){-}CH_3$			
Nr.	*A*	*B*	*C*	*D*	*A*	*B*	*C*	*D*
I.	84	1	0	15	80	1	1	18
II.	82	1	0	17	74	1	2	23
III.	83	1,5	2	13,5	77	3	3	17
IV.	86	1	2	11	86	8	3	3
V.	75	3,5	1,5	20	67	3	3	27
VI.	76	1	1	22	71	2	4	23
IX.	81	1,5	1	16,5	78	5,5	4	12,5
X.	79,5	1,5	5	14	75	2,5	6	16,5
XI.	78,5	0,5	4,5	16,5	77,5	1,5	5	16

In dieser Gruppirung, die zuerst die Alkohole mit normaler Kette (I bis V) bringt, zeigt sich der erstere gröſsere Sprung bei der Combination von Octyl mit Isobutter- oder Isovalerianester. Die lange normale Kette wirkt also störend, aber nur wenn der übrige Theil der Molekel (Fettsäureesterrest) drei Verzweigungen besitzt. Unter den Alkoholen mit einer Seitenkette (VI, IX, X) ergab sich mit Berücksichtigung der Fractionscurven und der Polymerisationserscheinungen folgende Scala:



Ersteres ist das günstigste, letzteres das ungünstigste. Dies stimmt vollständig überein mit den bei den Kohlenstoffverkettungen (Malon- und Acetessigestersynthese) gemachten Erfahrungen. Die „kritischen Positionen" sind hier wieder 1 : 5 und 1 : 6, da an die Pfeile sich die Verzweigungen anreihen:

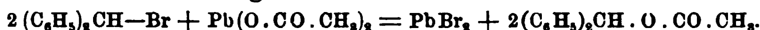


Isobuttersäureesterskelett

Ein analoger Einfluſs dieser Positionen äuſserte sich auch bei der Erscheinung der Volumcontractionen, die sich beim Mischen äquimolekularer Mengen der Alkohole mit den Bromfettsäureestern ergaben [1]).

Aus diesen Verkettungsstudien geht vorläufig die interessante Thatsache hervor, daſs die Bildung offener sauerstoffhaltiger Ketten mit Verzweigungen in ähnlicher Weise räumlich beeinfluſst wird, wie die Ringbildung, d. h., daſs die bei letzterer aus der Gliederzahl im Sinne der Baeyer'schen Spannungshypothese abgeleiteten günstigen oder ungünstigen Verhältnisse sich in ähnlicher Weise äuſsern, wie wenn es sich um die Bildung cyklischer oder acyklischer reiner Kohlenstoffverkettungen handelt. Damit ist die Berechtigung, auch für den Sauerstoff stereochemische Betrachtungen einzuführen, gegeben, und es sollen nun durch das Studium anderer Combinationen diese Verhältnisse geklärt werden.

Ester einbasischer Fettsäuren der aromatischen Alkohole gewann F. Bodroux [2]) aus den halogensubstituirten Kohlenwasserstoffen und dem Bleisalz der betreffenden Säure, indem diese selbst als Lösungsmittel verwendet wurde, z. B.:

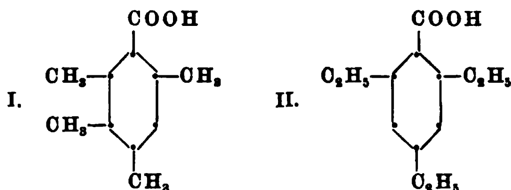


$$2\,(C_6H_5)_2CH{-}Br + Pb(O.CO.CH_3)_2 = PbBr_2 + 2(C_6H_5)_2CH.O.CO.CH_3.$$

Zur Verseifung von Amiden, wie sie aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, Cyanursäure und Aluminiumchlorid nach einer von L. Gattermann herrührenden und neuerdings [3]) verbesserten Methode erhalten werden, bedient sich der genannte Autor einer Abänderung des Bouveault'schen Verfahrens, indem er die Amide in verdünnter Schwefelsäure löst, zum Sieden erhitzt und Natriumnitrit einwirken läſst. So wurde unter anderem die Isodurolcarbonsäure I erhalten, die sich mit alkoholischer Salzsäure kaum verestern läſst:

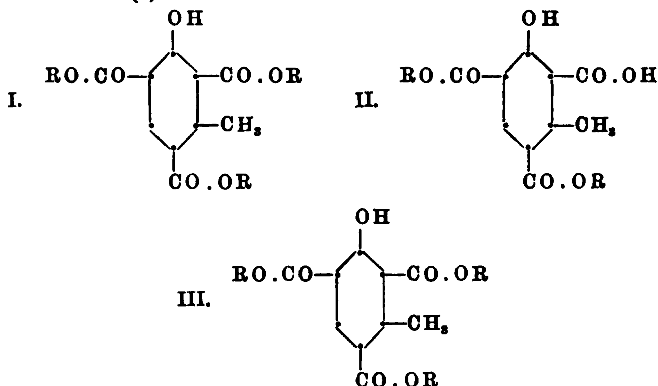
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1958. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **21**, 288; vergl. l. c. **21**, 331. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1117.



Auch die s-Triäthylbenzoësäure (II) liefs sich so nicht verestern, ebensowenig die s-Diäthylmethylbenzoësäure und die s-Dimethyläthylbenzoësäure. Aethyl wirkt hier also sterisch wie Methyl.

G. Errera[1]) erhielt aus einem Diäthylester der Methyloxytrimesinsäure nach der Fischer'schen Methode nur 15proc. neutralen Ester (I):



An welchem der beiden Carboxyle die Alkylgruppen im Diäthylester sitzen, läfst sich aus der V. Meyer'schen Regel nicht mit Sicherheit ableiten, da sie durch Hydroxyl, wie schon V. Meyer beobachtet hatte, beeinflufst wird.

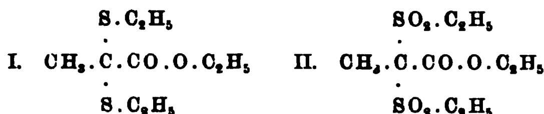
Das gemischte Anhydrid der Ameisensäure und Essigsäure, $CH_3.CO.O.CO.H$, Siedep. 29° (b = 17 mm); Siedep. 105 bis 120° (!), hat A. Béhal[2]) aus Ameisensäure und Essigsäureanhydrid gewonnen. Es zerfällt leicht wie alle Anhydride.

3. C—→ ←—S—→ ←—C.

Durch Umsetzung von Ketonsäureestern mit Mercaptanen erhielt Th. Posner[3]) Verbindungen des Typus I, die bei der Oxydation in Disulfonderivate II übergingen:

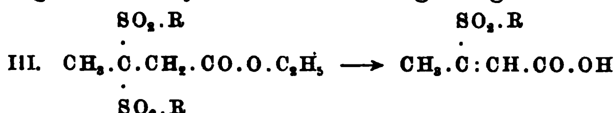
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 2779. — [2]) Compt. rend. 128, 1460. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2804.

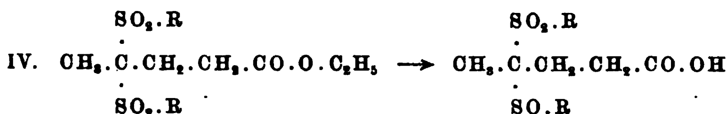


Die Condensation wurde durch Chlorwasserstoffgas herbeigeführt, die Oxydation durch Permanganat und Schwefelsäure.

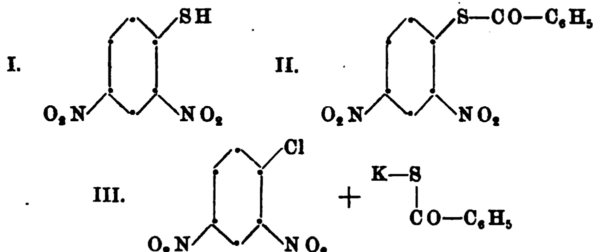
Die α-Verbindungen (II) gaben bei der Verseifung Kohlensäureabspaltung und indifferente Producte, die β-Körper (III) unter Abspaltung von Aethylsulfinsäuren ungesättigte Säuren:



Die γ-Derivate aber lieferten in normaler Weise die Säuren:



Die Darstellung des Thioesters II aus Dinitrothiophenol I und Benzoylchlorid gelang nicht direct, wohl aber, allerdings mit wenig befriedigender Ausbeute, nach der Schotten-Baumann'schen Methode (Alkalizusatz):

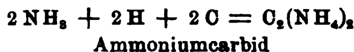


Am besten eignet sich die sub III formulirte Combination von Chlordinitrobenzol und thiobenzoësaurem Kalium[1]).

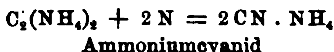
4. C⟶ ⟵N.

D. Lance und R. L. E. de Bourgade liefsen sich ein Verfahren zur Darstellung von Cyanverbindungen patentiren[2]), nach welchem Stickstoff der Luft und Wasserstoff (oder Kohlenwasserstoffe) sich unter Mitwirkung von Ammoniak folgendermafsen umsetzen sollen:

[1]) O. Kym, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3532. — [2]) D. R. P. 100775.



$$2\,NH_3 + 2\,H + 2\,C = C_2(NH_4)_2$$
Ammoniumcarbid



$$C_2(NH_4)_2 + 2\,N = 2\,CN.NH_4$$
Ammoniumcyanid

Harnstoff bildet sich nach A. Jouve[1]) beim Erhitzen einer Lösung von Kohlenoxyd in einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung unter Abscheidung von Kupfermetall:



I. $CO + 2\,NH_3 = H_2 + NH_2.CO.NH_2$; II. $Cu_2Cl_2 + H_2 = 2\,HCl + Cu_2$.

In analoger Weise bildet Anilin Diphenylharnstoff.

A. Hugershoff[2]) wies nach, dafs bei der Darstellung von aromatischen Thioharnstoffen:



$$CS_2 + 2\,H_2N.C_6H_5 = H_2S + SC(NH.C_6H_5)_2$$

unreiner Schwefelkohlenstoff rascher reagirt als „reiner", und dafs dies auf die Anwesenheit von Schwefel zurückzuführen ist. Ein Zusatz von 10 Proc. Schwefel gestattet schon durch ein- bis zweistündiges Kochen im Wasserbad Anilin, o- und p-Toluidin, p-Phenetidin, p-Amidophenol, α- und β-Naphtylamin quantitativ in die entsprechenden Harnstoffderivate überzuführen.

o-Chloranilin[3]) giebt mit Schwefelkohlenstoff nicht den nach den Analogien (auch beim o-Toluidin erhältlichen) disubstituirten Thioharnstoff (I), sondern nur ein Oel, das vermuthlich chlorphenylthiocarbaminsaures Chloranilin (II) ist:



I. $Cl.C_6H_4.NH.CS.NH.C_6H_4.Cl$;



II. $Cl.C_6H_4.NH.CS.SH.NH_2.C_6H_4.Cl$.

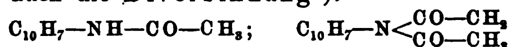
Ob hier sterische Behinderung vorliegt, soll noch näher untersucht werden[4]).

Eine Methode zur Darstellung der Carbazide fanden P. Cazeneuve und Moreau[5]) in der Umsetzung von Hydrazinen mit Phenolcarbonaten:



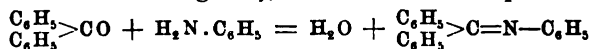
$$4\,R.NH.NH_2 + CO(OC_6H_5)_2 = CO(NH.NH.R)_2 + 2\,C_6H_6O.NH_2.NHR.$$

Bei der Acetylirung des α-Naphtylamins bildet sich neben der Mono- auch die Diverbindung[6]):



$$C_{10}H_7{-}NH{-}CO{-}CH_3; \quad C_{10}H_7{-}N{<}^{CO-CH_3}_{CO-CH_3}$$

Die Bildung des Diphenylmethylenanilins mit 70 Proc. Ausbeute erzielte E. Nägeli[7]), indem er die Componenten:



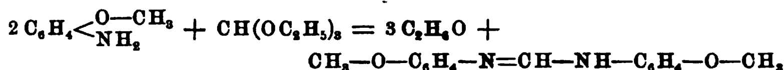
$$\frac{C_6H_5}{C_6H_5}{>}CO + H_2N.C_6H_5 = H_2O + \frac{C_6H_5}{C_6H_5}{>}C{=}N{-}C_6H_5$$

mit geschmolzenem Natriumsulfat erhitzte.

---

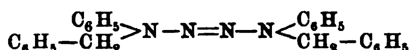
[1]) Compt. rend. 128, 114. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2245. — [3]) E. Grosch, l. c. 32, 1088. — [4]) W. Marckwald, l. c. 32, 1588. — [5]) Compt. rend. 129, 1254. — [6]) E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1803. — [7]) Bull. soc. chim. 21, 785.

Die Umsetzung des Orthoameisensäureesters im Sinne der Gleichung:



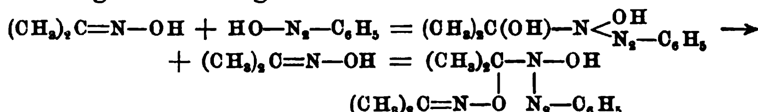
gelingt sowohl beim Para- als Ortho-Phenetidin und -Anisidin[1]).

Bei der Einwirkung von Chinon auf α-Benzylphenylhydrazinsulfat erleidet nur die Base eine Verkettung zum Diphenyldibenzylhydrazon:



Der Körper krystallisirt in farblosen Rhomboëdern[2]).

Die von J. Mai[3]) entdeckte Umsetzung von Oximen mit Diazokörpern deutet E. Bamberger[4]) auf Grund seiner Beobachtungen durch folgende Zeichen:

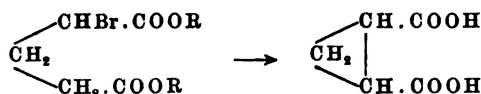


Ringschliefsungen und Ringsprengungen.

I. Kohlenstoffhaltige Ringe.



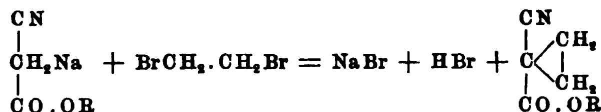
Die Bildung des Cyklopropansystems wurde in mehreren Fällen beobachtet. So erhielten N. E. Bowtell und W. H. Perkin[5]) die Transtrimethylendicarbonsäure aus Monobromglutarester und alkoholischem Kali:



Aus Bromdimethylglutarester entstand in analoger Weise der Caronsäureester[6]). Natriumcyanessigester lieferte mit Aethylenbromid den Cyantrimethylencarbonsäureester[7]):

---

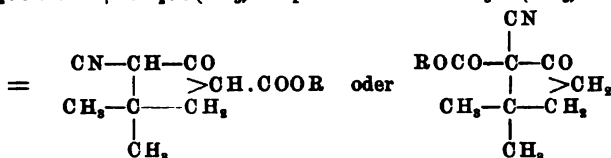
[1]) C. Goldschmidt, D. R.-P. 79103, 103982. — [2]) W. Mac Pherson, Amer. Chem. Journ. 22, 364. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 24, 3418; 25, 1687. — [4]) l. c. 32, 1546. — [5]) Proc. Chem. Soc. 15, 241. — [6]) W. H. Perkin und J. F. Thorpe, Chem. Soc. Journ. 75, 48. — [7]) H. C. H. Carpenter und W. H. Perkin, l. c. 75, 921.



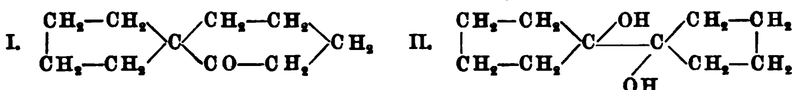


Ein Cyklopentanonderivat entsteht nach W. A. Noyes[1]) bei der Addition von Cyanessigester an den ungesättigten Ester:

$CN.CH_2.COOR + CH_2:C(CH_3).CH_2.COOR$ oder $CH_3.C(CH_3):CH.COOR$



Das Pinakolin I erhielt W. Meister[2]) aus dem Pinakon II:



mit verdünnter Schwefelsäure. Hier liegt also der Uebergang eines fünfgliedrigen in einen sechsgliedrigen Ring vor, der im Widerspruch mit der Spannungstheorie steht. Die Tendenz des Sauerstoffs, sich mit dem Kohlenstoff doppelt zu verbinden, scheint danach die Differenz in den Spannungsverhältnissen zu überwiegen.

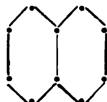


R. Willstätter[3]) beobachtete, dafs der Verkettung von drei Malonestermolekeln mittelst Natriummetall zu Phloroglucintricarbonester[4]) bei 70 bis 90° eine Zwischenphase vorangeht, die zu Acetontricarbonester führt:



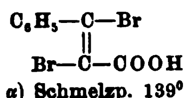
$2\,CHNa(CO.OC_2H_5) = C_2H_5OH + C_2H_5O.CO.CHNa.CO.CNa:(CO.OC_2H_5)_2.$

Der neue Ester besitzt stark sauren Charakter, löst sich in Bicarbonaten und röthet Lackmus in wässerig-alkoholischer Lösung wodurch er sich von dem bekannten Acetondicarbonester wesentlich unterscheidet. Durch Malonester und Natriumalkoholat wird er in Phloroglucintricarbonester übergeführt.

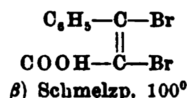


[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2289. — [2]) l. c. 32, 2054. — [3]) l. c. 32, 1272. — [4]) A. v. Baeyer, l. c. 18, 3454.

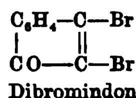
Während die β-Dibromzimmtsäure beim Verreiben mit concentrirter Schwefelsäure Dibromindon liefert,



α) Schmelzp. 139°

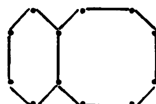


β) Schmelzp. 100°

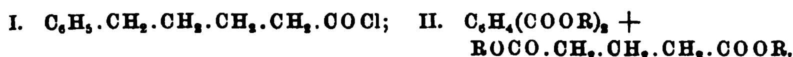


Dibromindon

die α-Säure so unangegriffen bleibt, gelingt es, auch letztere in Dibromindon überzuführen durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid im Vacuum: Ausbeute 80 Proc.[1]).

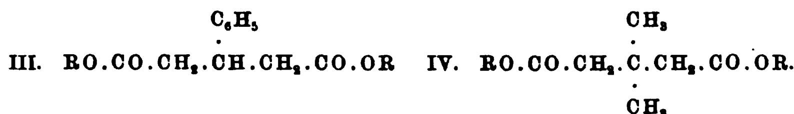


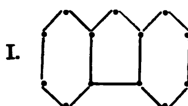
Phenoketoheptamethylen erhielten F. St. Kipping und L. Hall[2]) aus Phenylvaleriansäurechlorid (I) und Aluminiumchlorid:

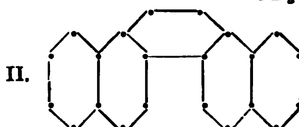


Phtalylglutarester wird aus Phtalester und Glutarester (II) bei der Einwirkung von Natriumalkoholat erzeugt[3]).

Aufser dem Glutarester reagirten in analogem Sinne der β-Phenylglutarester III, während bei ββ-Dimethylglutarester IV die gleichen sterischen Reactionshinderungen auftraten wie bei der Condensation dieses Esters mit Oxalester:





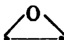


Das dem Skelett I entsprechende Methylisopropylhexahydrofluoren gewann O. Wallach[4]) aus Benzylmenthol durch Wasserabspaltung.

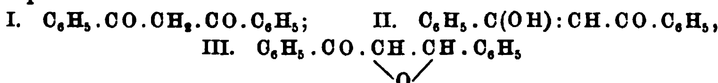
Das Picen (II) entsteht nach T. Hirn[5]) aus α-Dinaphtostilben in der Hitze.

[1]) Th. Lanser, l. c. 32, 2477. — [2]) Proc. chem. Soc. 15, 173. — [3]) W. Dieckmann, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2227. — [4]) Liebig's Ann. d. Chem. 305, 264. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3341.

II. Sauerstoffhaltige Ringe.

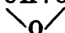


J. Wislicenus[1]) wies nach, dafs das seither als Dibenzoylmethan (I) bezeichnete Product ein Keto-Enol (II) ist, und dafs ein Isomeres desselben (I oder III) von Löwenheim aus Benzalacetophenonbromid und alkoholischem Kali erhalten wurde:

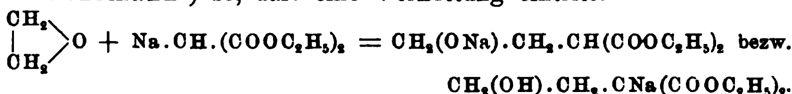


I. $C_6H_5.CO.CH_2.CO.C_6H_5$; II. $C_6H_5.C(OH):CH.CO.C_6H_5$,

III. $C_6H_5.CO.CH.CH.C_6H_5$



Die Umsetzung von Natriummalonester mit Aethylenoxyd und mit Epichlorhydrin verläuft nach W. Traube und E. Lehrmann[2]) so, dafs eine Verkettung eintritt:



$$CH_2{>}O\,(CH_2) + Na.CH.(COOC_2H_5)_2 = CH_2(ONa).CH_2.CH(COOC_2H_5)_2 \text{ bezw. } CH_2(OH).CH_2.CNa(COOC_2H_5)_2.$$

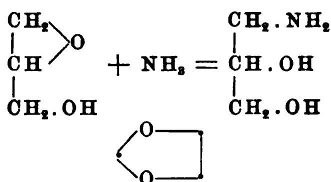
Es wurden nach dieser Reaction die Oxäthylmalonsäure (I) und Chloroxypropylmalonsäure (II) in Form ihrer Amide isolirt:



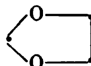
I. $HO.CH_2.CH_2.CH(COOH)_2$; II. $Cl.CH_2.CH(OH).CH_2.CH(COOH)_2$.

L. Knorr[3]) beobachtete, dafs absolut trockenes Acetalamin mit Aethylenoxyd bei Zimmertemperatur nicht reagirt, dafs aber bei Gegenwart von Wasser leicht Addition eintritt. Aethylenoxyd verhält sich auch gegen Methylacetalamin analog und wirkt auf trockenes Ammoniak und trockenes Methyl- und Aethylamin gar nicht oder nur äufserst träge, während es bekanntlich mit der Lösung dieser Basen mit explosionsartiger Heftigkeit reagirt. Das Verhalten dieser Combinationen erscheint verständlich im Lichte der Ionentheorie.

Die Synthese von Propendiolaminen gelang L. und E. Knorr[4]) durch Addition von Ammoniak und fetten Basen an Glycid:



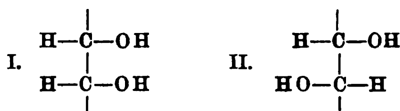
$$CH_2{>}O\,(CH).CH_2.OH + NH_3 = CH_2.NH_2.CH.OH.CH_2.OH$$



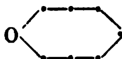
B. Tollens[5]) constatirte, dafs die sterische Anordnung der beiden Hydroxyle I keine Methylenverbindung zuläfst, wohl aber die Anordnung II:

---

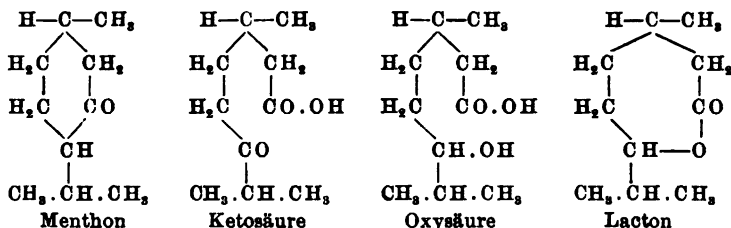
[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 308, 219. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 721. — [3]) l. c. 32, 729. — [4]) l. c. 32, 750. — [5]) Liebig's Ann. d. Chem. 310, 183.



Im ersten Falle kann man annehmen, dafs „kein Raum für das Methylen vorhanden ist, indem die beiden O zu nahe an einander liegen, so dafs sie CH_2 nicht zwischen sich aufnehmen können".



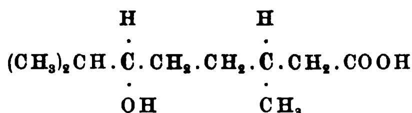
Die für die Constitutionsbestimmung von Oxysäuren wichtige Frage[1]), ob nur die γ- und δ-Stellung des Hydroxyles zur Lactonbildung befähigt, wurde durch den Nachweis der Existenz eines ε-Lactons[2]) beleuchtet. Dieses 2,6-Dimethyloctansäure-3,8-olid steht zum Menthon in folgendem genetischen Verhältnifs:



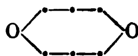
Bei der Destillation der Oxysäure geht stets ein Theil unverändert über. Das Lacton tritt ebenso wie die Oxysäure in zwei Modificationen auf:

I. Lacton, Schmelzp. ca. 8 bis 10°; Oxysäure: flüssig,
II. „ „ 47°; „ Schmelzp. 65°.

Die beiden Oxysäuren gaben dieselbe Ketosäure. Demnach scheint die beobachtete Isomerie durch das zweite asymmetrische Kohlenstoffatom bedingt zu sein:

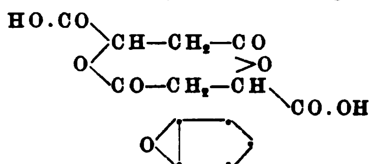


Das hochschmelzende Lacton entsteht auch direct aus Menthon durch Caro's Reagens (s. Oxydationen).

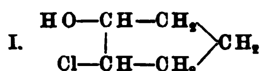


[1]) A. v. Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3619—3624. — [2]) Vergl. E. Oehler, l. c. 29, 27.

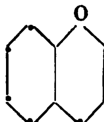
P. Walden[1]) erörterte gelegentlich der von ihm aus l-Aepfelsäure dargestellten Anhydroproducte die Möglichkeiten der Ringschliefsung und ertheilte dem einen der erhaltenen Körper (Malid) die Formel eines achtgliedrigen Ringes:



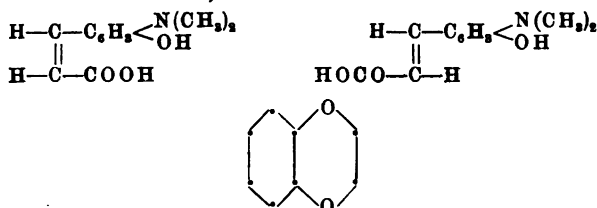
Cyklopentenoxyd entsteht nach W. Meister[2]) aus Chlorcyklopentanol (I) und Kalihydrat:



Der Ring wird durch concentrirte Salzsäure gesprengt.



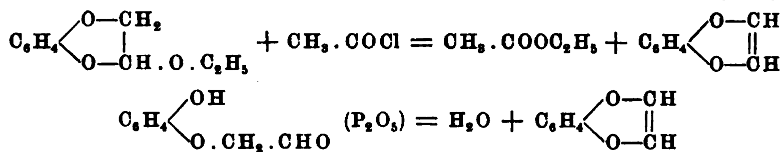
Cumarinbildung aus Acetessigester und dessen Substituten tritt ein bei Metadimethyl(-diäthyl-)aminophenol, nicht aber bei den ortho- und para-Verbindungen. Das verschiedene Verhalten der Oxycumarine und des Dimethylcumarins in der Neigung zur Bildung der stabilen Cumarsäure findet eine einfache Erklärung in der Cis-trans-Isomerie[3]):

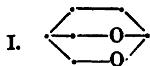


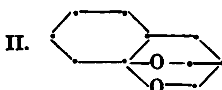
Während Derivate dieser bicyklischen Combination sich aus Brenzcatechinabkömmlingen leicht darstellen lassen, falls die rechts von den Sauerstoffatomen gezeichneten Kohlenstoffatome einfach mit einander gebunden sind, gelingt der Ringschlufs nicht mittelst Acetylenbromid: Br.CH=CH.Br. Derivate des un-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2719. — [2]) l. c. 32, 2052. — [3]) H. v. Pechmann, l. c. 32, 3681—3704.

gesättigten Ringes können aber auf Umwegen dargestellt werden. So entsteht Aethenbrenzcatechin nach folgenden Gleichungen[1]):

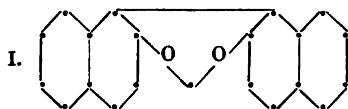


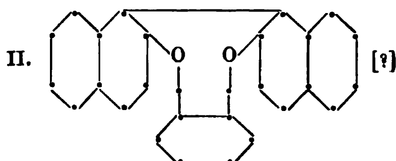




Die Combination I ist in einem Anhydrid enthalten, das D. Vorländer und S. Gärtner[2]) aus Malonsäure und Mesityloxyd gewannen, II entspricht einem aus Pulegon und Malonester gebildeten Ketodilacton[3]).

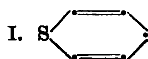
Complicirtere Combinationen gewann R. Fosse[4]) aus β-Dinaphtol durch Umsetzung mit Benzal- oder Aethylidenchlorid (I), bezw. mit Phtalylchlorid (II):

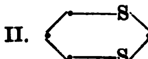




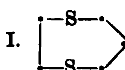
III. Schwefelhaltige Ringe.

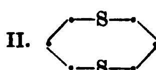
Der sechsgliedrige Tetramethylendisulfidring II ist im Gegensatz zu der so labilen Penthiophengruppe I recht beständig[5]):

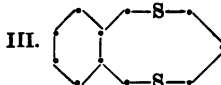




W. Autenrieth und K. Wolff[6]) erzielten Ringschlüsse, indem sie Aethylenbromid (I) und Trimethylenbromid (II) auf Trimethylenmercaptannatrium einwirken liefsen:



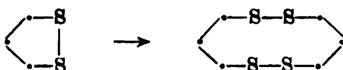




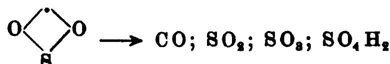
---

[1]) Ch. Moureu, Compt. rend. 128, 433, 559; Bull. soc. chim. [3] 21, 99, 294, 298; Ann. chim. phys. [7] 18, 76. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 304, 5. — [3]) l. c. 304, 7. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 21, 655. — [5]) W. Autenrieth und K. Wolff, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1377. — [6]) l. c. 32, 1377.

Auch Phtalsäureanhydrid liefert bei Gegenwart von Chlorzink mit Trimethylenmercaptan einen Ringkörper III[1]). Das aus der Dinatriumverbindung des genannten Mercaptans bei der Einwirkung von Jod entstehende Product ist wahrscheinlich bimer:



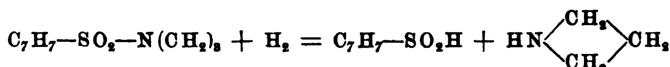
Ebenso dürfte das als „Methylensulfat" bezeichnete Product, das M. Délépine[2]) aus Trioxymethylen und rauchender Schwefelsäure gewann, ein Polymeres des Skeletts



sein, da es ein schwer lösliches, fast geruchloses Pulver darstellt, das gegen 155° schmilzt und beim Erhitzen die oben formulirten Zersetzungsproducte liefert.

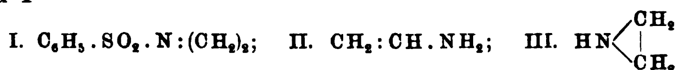
IV. Stickstoffhaltige Ringe.

Das gegen Säuren sehr empfindliche, leicht aufspaltbare Trimethylenimin gewannen C. C. Howard und W. Marckwald[3]) aus seiner p-Toluolsulfoverbindung durch Behandeln mit Amylalkohol und Natrium. Das spaltende Agenz ist hier der Wasserstoff:



Die Base siedet bei 63° ($b = 748$ mm), raucht an der Luft und giebt mit Essigsäure und Nitrit ein Nitrosoderivat.

Durch die Ueberführung in ein Benzolsulfodimethylenimid I

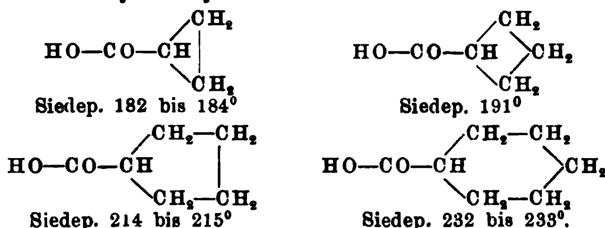


erbrachten die genannten Forscher den Nachweis, dafs die von S. Gabriel und R. Stelzner[4]) aus Bromäthylamin erhaltene Base nicht Vinylamin (II), sondern Dimethylenimin (III) ist. Folgende Tabelle zeigt die physikalischen Constanten der Polymethylenimine:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1371. — [2]) Compt. rend. 129, 831; Bull. soc. chim. [3] 21, 1055. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2032, 2036. — [4]) l. c. 28, 2929.

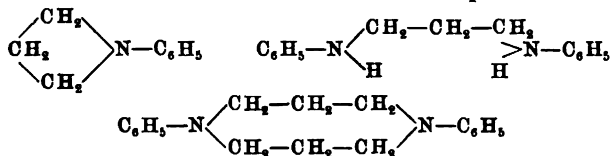
	Siedep.	spec. Gew.	bei
$HN\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ \vert\\ CH_2\end{matrix}\right.$	55 bis 56°	0,8321	24°
$HN\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ CH_2\end{matrix}\right\rangle CH_2$	63°	0,8436	20°
$HN\left\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \vert\\ CH_2-CH_2\end{matrix}\right.$	87,5 bis 88,5°	0,8520	22,5°
$HN\left\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{matrix}\right\rangle CH_2$	105 bis 107°	0,8814	0°/4°

Die auffallend geringe Differenz in den Siedepunkten der beiden ersten Glieder scheint mit den Spannungsverhältnissen des drei- und viergliedrigen Ringes zusammenzuhängen und wiederholt sich bei den Polymethylencarbonsäuren:



M. Scholtz beobachtete weitere sterische Hinderungen chemischer Reactionen[1]).

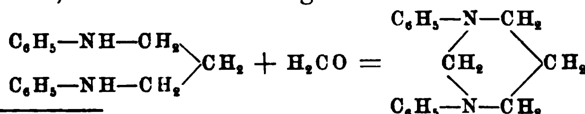
Der Einfluſs eines zur Aminogruppe des Benzols orthoständigen Substituenten zeigte sich bei Umsetzungen des Trimethylenbromids. Anilin liefert drei Körper:



von denen der mittlere weitaus der Menge nach überwiegt. Orthotoluidin liefert nur das Product:

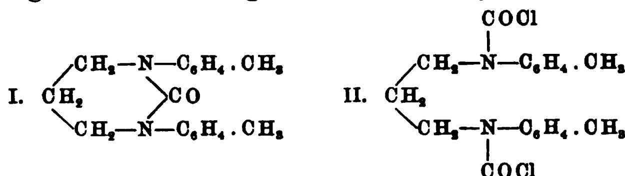


Andere Hinderungen, die nicht auf Orthoeinfluss zurückzuführen sind, wurden bei der folgenden Reaction beobachtet:

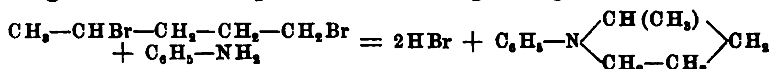


1) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2251—2256.

Das Anilinderivat reagirt leicht mit Formaldehyd, das ortho- und para[1])-Toluidinderivat aber nicht. Das letztere giebt auch mit Phosgen nicht den Ring I, sondern das acyklische Gebilde II:



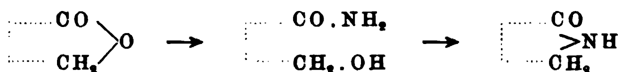
Da das Anilinderivat des Typus I leicht entsteht[2]), hat man es hier also mit Einflüssen des paraständigen Methyls zu thun, die gewifs in der Folge sich noch häufiger zeigen werden:



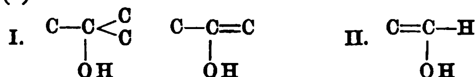
Phenylmethylpyrrolidin entsteht aus 1,4-Dibrompentan und Anilin. Ein analoger Ringschlufs wurde mittelst para-, nicht aber mittelst ortho-Toluidin, ferner mittelst meta-Nitro-, nicht mit ortho-Nitroanilin erzeugt. Die Orthoverbindungen ergeben, wie früher bei Xylylenbromid nachgewiesen, Disubstitute[3]):



H. Meyer[4]) hat 51 Lactone auf ihr Verhalten zu Ammoniak geprüft. Es findet entweder keine Einwirkung statt oder es entsteht ein Oxysäureamid oder schliefslich ein Imid (Lactam):



Die Zahl der ringbildenden Kohlenstoffatome ist für die Frage der Lactambildung belanglos, da diese bei β-, γ- und δ-Lactonen aller Ringsysteme vorkommt. Dagegen ist ausschlaggebend, womit das den Hydroxylsauerstoff tragende Kohlenstoffatom verbunden ist. Die Imidbildung tritt dann ein, wenn dieser Kohlenstoff tertiär (I) ist:

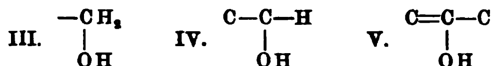


oder wenn die Hydroxylgruppe mit einem secundären doppelt gebundenen Kohlenstoffatom verbunden ist (II). Säureamide von mehr oder weniger labilem Charakter bilden sich, wenn die

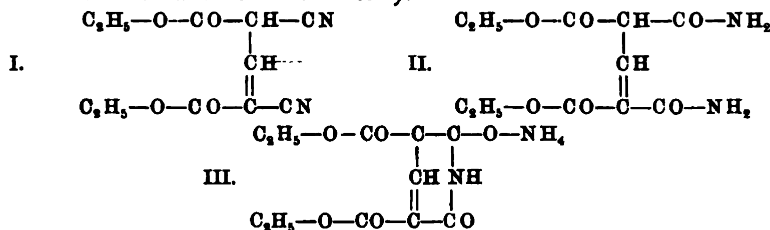
---

[1]) Vergl. C. A. Bischoff, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 3257. — [2]) l. c. **20**, 781. — [3]) l. c. **32**, 848. — [4]) Monatsh. Chem. **20**, 717.

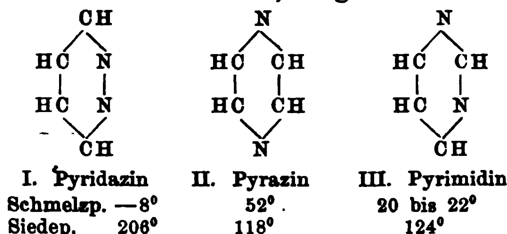
Hydroxylgruppe einen primären Alkoholrest (III) repräsentirt, wenn sie secundär (IV) ist oder Phenolcharakter besitzt (V):



Die Zersetzung des Dicyanglutaconesters (I) in kochender alkoholischer Lösung führt nicht, wie G. Errera[1]) behauptet hatte, zu dem Diamid II, sondern zu einem Ammoniumsalz III, das die merkwürdige Eigenschaft zeigt, durch kochende 50proc. Essigsäure nicht verändert zu werden[2]):

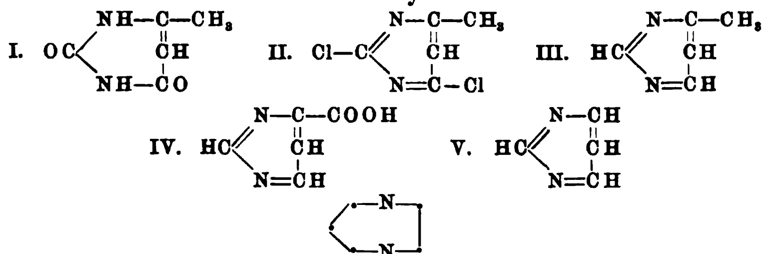


S. Gabriel und J. Colman[3]) verglichen die Ringe:



I. Pyridazin	II. Pyrazin	III. Pyrimidin
Schmelzp. —8°	52°	20 bis 22°
Siedep. 206°	118°	124°

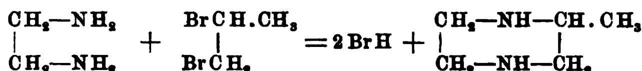
Auffallend hoch ist der Siedepunkt des ersten Isomeren. Das Pyrimidin wurde aus der Säure IV durch Erhitzen, diese aus dem Methylpyrimidin III durch Oxydation und letzteres durch Reduction des Methyldichlorpyrimidins II erhalten. Das letztere entstand aus dem bekannten Methyluracil I:



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 1241. — [2]) M. Guthzeit, l. c. 32, 781. — [3]) l. c. 32, 1525.

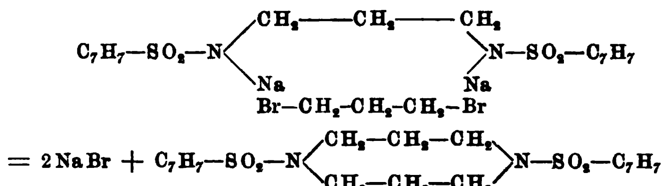
Trimethylenäthylendibenzolsulfamid erhielt L. Bleier[1]) aus Aethylendibenzolsulfamid und Trimethylenbromid.

H. Ladenburg (l. c.) macht darauf aufmerksam, dafs die Bildung des Siebenerringes verhältnifsmäfsig leicht erfolgt, während der Sechserring aus Methylpiperzin:

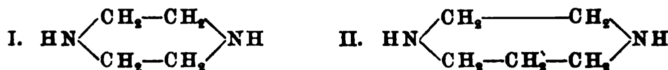


auf keine Weise erhältlich war.

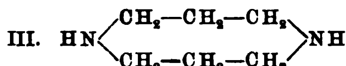
Bei dem Versuche, den achtgliedrigen Ring des Bistrimethylendi-p-toluolsulfimids darzustellen:



erzielten C. C. Howard und W. Marckwald[2]) nur eine schlechte Ausbeute, die sie auf den Widerstand gegen die Bildung des achtgliedrigen Ringes zurückführen. Die Bildung des siebengliedrigen Ringes (II) erfolgt viel glatter, aber keineswegs quantitativ, wie die analoge Piperazinbildung (I):

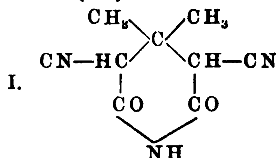


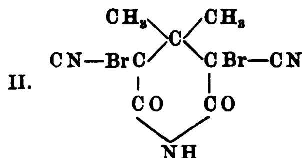
Schmelzp. 104°; Siedep. 145 bis 146°. Krystalle, Siedep. 168 bis 170°.



Schmelzp. 14 bis 15°; Siedep. 186 bis 188°.

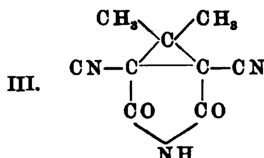
Nach J. Guareschi und E. Grande[3]) bilden fette Ketone mit Cyanessigester und Ammoniak substituirte Glutarimide (I), die in Bromderivate (II) überführbar sind. Letztere verlieren beim Erhitzen Brom und liefern eine Trimethylenringcombination (III):



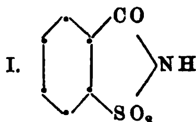


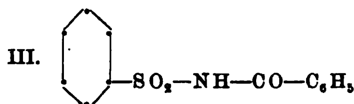
---

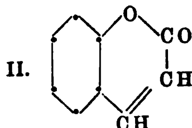
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1825. — [2]) l. c. 32, 2039. — [3]) Chem. Centralbl. 1899, II, 439.

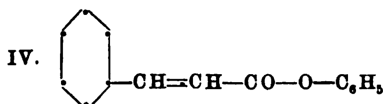


G. Cohn[1]) lieferte einen Beitrag zu der Frage des Zusammenhangs von chemischer Constitution und physiologischer Wirkung. In den Fällen des Saccharins (I) und Cumarins (II) scheint der Ringschlufs von Einflufs, da die Producte III und IV geschmacklos resp. geruchlos sind:

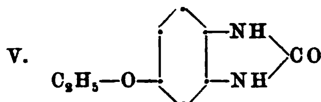


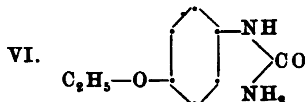


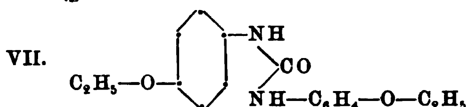




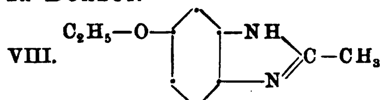
Die Erwartung, dafs das Aethoxybenzimidazolon (V), ein dem Dulcin (Sucrol) VI ähnlich gebauter Körper, süfs schmecken würde, hat sich nicht bestätigt. Der Diäthoxydiphenylharnstoff (VII) ist gleichfalls unwirksam:

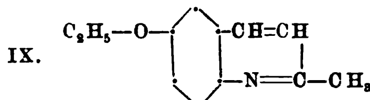






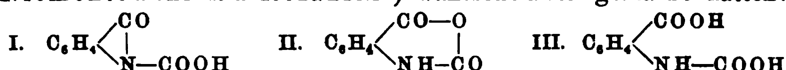
Bemerkenswerth ist ferner das Verhalten des Aethenyläthoxyphenylendiamins (VIII), welches weder anästhesirende noch antipyretische Eigenschaften hat, obwohl es zum Aethoxychinaldin (IX) in einem ähnlichen Verhältnifs steht wie Pyrrol zu Benzol:



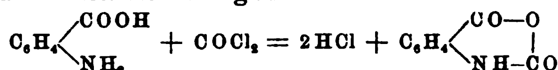


[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2239.

E. Erdmann[1]) hat nachgewiesen, daſs die Isatosäure, nicht wie H. Kolbe, der Entdecker der Substanz, sowie E. v. Meyer glaubten, eine echte Säure (I), sondern ein Anhydrid (II) ist, was schon Niementowski und Rozanski[2]) wahrscheinlich gemacht hatten:

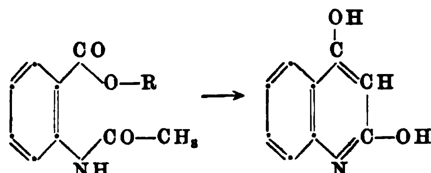


Die Eigenschaften und insbesondere die Bildung aus Anthranilsäure mittelst Phosgen:



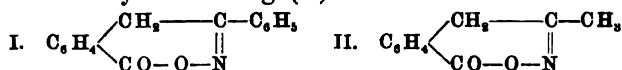
steht mit dieser Auffassung im besten Einklang. Die eigentliche Säure III ist nicht existenzfähig.

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning lieſsen sich ein Verfahren zur Erzeugung von Pyridin- bezw. Chinolinabkömmlingen patentiren[3]), nach welchem Natrium auf die Acetylderivate von o-amidirten Carbonsäureestern einwirkt:

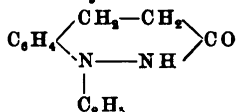


Betrachtungen über die Existenz stickstoffhaltiger siebengliedriger Ringe stellten S. Gabriel und Th. A. Maaſs an[4]). Sie lassen nur folgende Repräsentanten gelten:

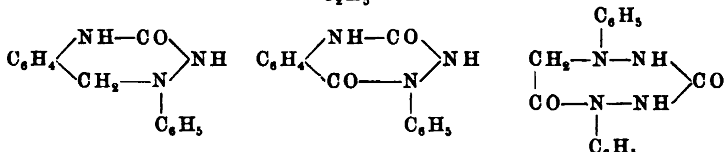
Oximanhydrid der β-Desoxybenzoin-o-carbonsäure (I), sowie die Methylverbindung (II):



Aethylhydrocarbazostyril:

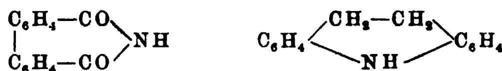


ferner:

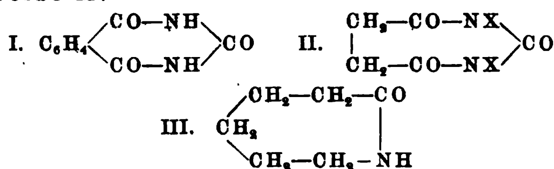


---

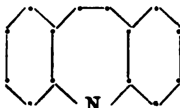
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2159. — [2]) l. c. 22, 1673. — [3]) D. R.-P. Nr. 102894. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1266.



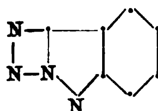
Als zweifelhaft bezeichnen sie Phtalureïd I sowie die Succinureïde II:



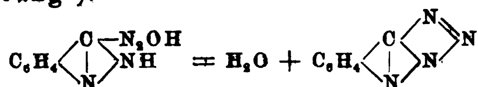
Das Lactam der ε-Amidocapronsäure (III) entsteht aus ε-Amidocapronsäure durch Erhitzen. Der Ringschlufs geht viel weniger glatt als bei γ-Amidobutter- und δ-Amidovaleriansäure. Der Ring ist in allen Fällen giftig, die Amidosäuren sind es nicht.



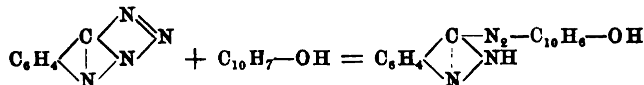
o-Imidodibenzyl bildet sich aus salzsaurem o-Diamidobenzyl und o-Diamidobenzyl. Der Unterschied dieser Reaction von der des o-Diamidostilbens, welche Dihydrindol liefert, wird von J. Thiele und O. Holzinger[1]) auf räumliche Ursachen zurückgeführt.



Indazoltriazolene entstehen aus Indazoldiazohydraten beim Kochen mit Wasser, ferner aus Iz-Azimidoindazolen bei der Diazotirung[2]):



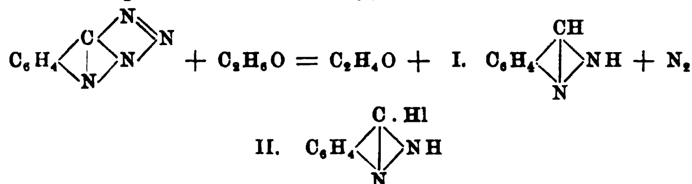
Die Sprengung des doppelt gebundenen Stickstoffpaares findet aufserordentlich leicht beim „Kuppeln" statt:



[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 305, 97. — [2]) E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1773—1797.

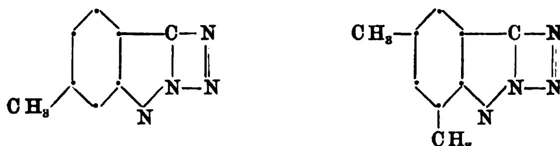
An der Luft sind die Verbindungen beständig, im Glühröhrchen verpuffen sie schwach.

Alkohol spaltet zu Indazol (I):

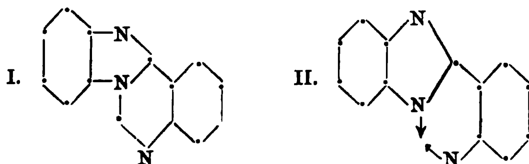


Salzsäure und Jodwasserstoffsäure spalten analog zu II, Bromwasserstoff aber liefert unter Ringspaltung, reducirender und bromirender Wirkung sieben verschiedene Körper.

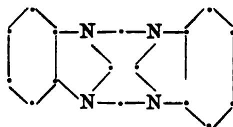
Aufser Phenylen (s. o.) sind als Ringbestandtheile noch studirt: Monomethylindazoltriazolen aus diazotirtem asymmetrischem Xylidin und Dimethylindazoltriazolen aus Diazomesidin:



Die Beobachtungen, welche St. v. Niementowski[1]) an neuen Dianhydroverbindungen der Ringcombination (I)



gemacht hat, sprechen seiner Ansicht nach für die Erweiterung der Baeyer'schen Spannungstheorie auf heterocyklische Systeme. Die Körper sind weniger beständig als die einfachen Benzimidazole, die leichtere Spaltbarkeit (II) wird auf die gröfseren Spannungen des sechsgliedrigen Ringes zurückgeführt.



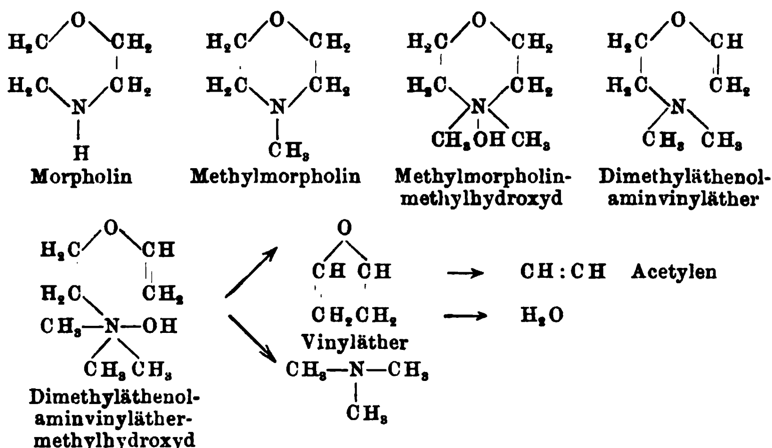
O. Fischer[2]) ertheilt den aus Formaldehyd und Orthodiaminen entstehenden Basen nunmehr die gezeichnete Formel,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1456. — [2]) l. c. 32, 246.

welche vollständig analog dem von C. A. Bischoff[1]) für das Condensationsproduct von Formaldehyd mit Aethylendiamin aufgestellten Typus ist.

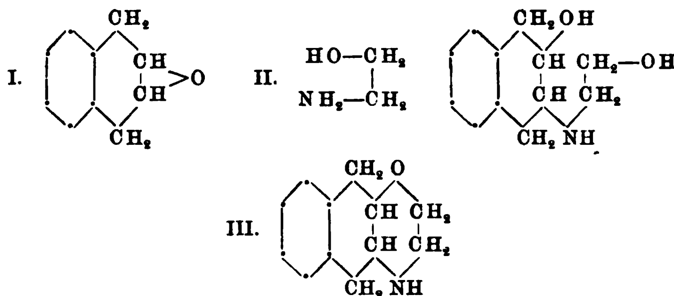
V. Sauerstoff- und stickstoffhaltige Ringe.

Die Zerlegung des Morpholins durch erschöpfende Methylirung geht nach L. Knorr und H. Matthes[2]) durch folgende Phasen:



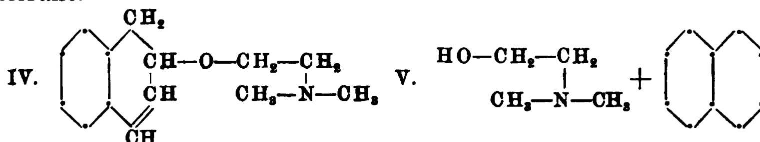
Der Vinyläther wurde nicht als solcher, sondern in der Form von lockeren braunen Massen (Polymerisationsproducten) isolirt.

Die für die Constitutionsfrage des Morphins wichtige Zerlegung des Naphtalanmorpholins (III) wurde gleichfalls von L. Knorr[3]) durchgeführt. Die Synthese der Base erfolgte aus Tetrahydronaphtylenoxyd (I) und Amidoalkohol (II):



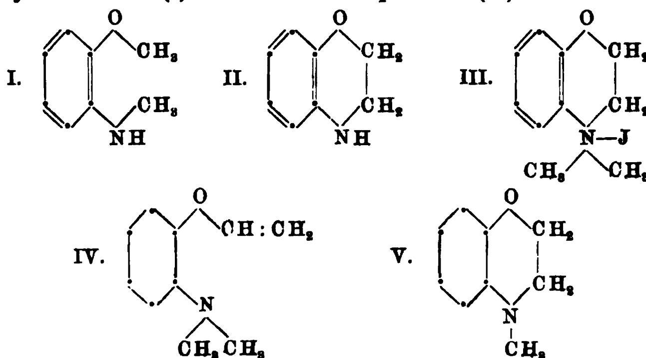
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 3254. — [2]) l. c. 32, 736. — [3]) l. c. 32, 743.

Das Jodmethylat der letzteren Base liefert mit Natronlauge den Dihydro-β-naphtoläther des Dimethyläthanolamins (IV), der mit Säuren in Naphtalin und Oxäthyldimethylamin (V) zerfällt:



Es liegt hier ein Analogon zur Codeïnspaltung vor. Während aber diese erst beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder durch gasförmige trockene Salzsäure herbeigeführt wird, spaltet sich der Aether IV schon in wässeriger Lösung, wenn nur 1 Proc. Salzsäure zugesetzt wird; es äufsert sich also auch hier die Tendenz der dihydrirten aromatischen Systeme, in die wasserstoffärmsten, echt aromatischen überzugehen.

Interessante Reactionsvergleiche stellte L. Knorr[1]) an am Methylanisidin (I) und Phenmorpholin (II):



Letzteres wurde in das Dimethylphenmorpholiniumjodid (III) übergeführt, das bei der Spaltung mit kochender Natronlauge den Vinyläther des Dimethyl-o-amidophenols (IV) gab, der seinerseits weitgehende Reactionsanalogien mit dem Methylphenmorpholin (V) zeigte.

Gruppenreagentien.

Wie der Acetylengehalt des Leuchtgases leicht durch den prächtig rothen Niederschlag sich nachweisen läfst, den mit Ammoniak und Hydroxylamin combinirte Cuprisalzlösung:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 732.


$CuCl_2 : 6NH_4Cl : 8NH_3;\ 8NH_2OH,\ HCl$
$CuSO_4 : 12NH_3 : 12NH_2OH,\ HCl$

ausfällt, beschrieb L. Ilosvay von Nagy Ilosva[1].

Eine deutliche Farbenreaction[2]) (enzianblau bis grünlich) zeigten folgende Aldeyde mit Piperidin und Nitroprussidnatrium, wobei die Zahlen die Menge Wasser angeben, in der noch 1 g Substanz Reaction zeigt: Acroleïn 3000; Acetaldehyd $<$12000; Paraldehyd 1000; Propionaldehyd 1000; Zimmtaldehyd ist sehr wenig empfindlich, Formaldehyd, Trichloraldehyd, Isobutyraldehyd, Benz-, Salicyl-, Phenylacetaldehyd, Oenanthol und Furfurol geben keine Reaction.

Zum Nachweis und zur Abscheidung von Aldehyden und Ketonen empfiehlt E. Bamberger[3]) das p-Nitrophenylhydrazin, von dem E. Hyde[4]) eine Reihe neuer Derivate dargestellt hat.

O. Ruff und G. Ollendorff schlugen als geeignetes Agens zur Isolirung, zur Reindarstellung und Trennung von Zuckern[5]) das Benzylphenlhydrazin vor:

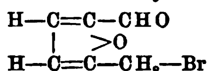
l-Xylosebenzylphenylhydrazon, $C_{18}H_{22}N_2O_4$, weifse Nadeln . .	Schmelzp.	99°
d-Arabinosephenylhydrazon, $C_{18}H_{22}N_2O_4$	„	174°

[die l-Form schmilzt[6]) bei 170°]. Die geringe Löslichkeit in 75 proc. Alkohol gestattet eine Trennung der Arabinose von Xylose, Glucose und Galactose.

d-Glucosebenzylphenylhydrazon schmilzt bei 165° [nicht bei 150°[6])]. Die Spaltung der Hydrazone erfolgt durch Formaldehydlösung: es scheidet sich Formaldehydhydrazon als schweres Oel ab, der Rest wird ausgeäthert und die wässerige Flüssigkeit zur Entfernung des Formaldehyd wiederholt eingedampft.

Das Formaldehydbenzylhydrazon, aus den Componenten dargestellt, erstarrt zu weifsen Nadeln vom Schmelzp. 41°.

Die aus Kohlehydraten bei der Einwirkung von Bromwasserstoff in ätherischer Lösung beobachtete Purpurfärbung ist nach H. J. H. Fenton und M. Gostling[7]) auf die Bildung des von ihnen isolirten Brommethylfurfuraldehyds:



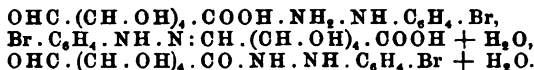
zurückzuführen.

p-Bromphenylhydrazin ist ein specifisches Reagens auf Glucuronsäure, mit der es nach C. Neuberg[8]) 80 bis 85 Proc.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2697. — [2]) L. Lewin, l. c. 32, 3788. — [3]) l. c. 32, 1806. — [4]) l. c. 32, 1810. — [5]) l. c. 32, 3235. — [6]) Lobry de Bruyn und A. van Ekenstein, Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 97, 227. — [7]) Chem. Soc. Journ. 75, 423. — [8]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2395.

der theoretischen Menge einer bei 236° schmelzenden Verbindung liefert. Dieser kommt eine der folgenden Formeln zu:



$$OHC.(CH.OH)_4.COOH.NH_2.NH.C_6H_4.Br,$$
$$Br.C_6H_4.NH.N:CH.(CH.OH)_4.COOH + H_2O,$$
$$OHC.(CH.OH)_4.CO.NH.NH.C_6H_4.Br + H_2O.$$

Wie Piperidin[1]) ein normales (I) und ein abnormes (II) Goldchloriddoppelsalz giebt:



I. $C_5H_{12}N.AuCl_4$



II. $C_5H_{12}N.AuCl_5.NC_5H_{12}$

liefern auch Isopropylamin, 1-Methylpiperidin, 2-5-Dimethylpyrrolidin und Chinolin abnorme Chloraurate, nicht aber Methylamin, Coniin, 2-Methylpyrrolidin, Anilin, Pyridin. Ein Zusammenhang mit der Constitution ist nicht ersichtlich. Die abnormen Salze werden durch Wasser schon in der Kälte glatt in die normalen übergeführt. Die meisten krystallisiren gut und können zur Identificirung der Basen gute Dienste leisten.

Pyridin läfst sich noch zu $^1/_{10}$ Proc. in wässeriger oder alkoholischer Lösung durch α-Dinitrochlorbenzol nachweisen[2]).

Bestimmungsmethoden.

E. Täuber[3]) wies nach, dafs bei der Prüfung organischer schwefelhaltiger Substanzen auf Stickstoff nach der Methode von Jacobsen (metallisches Kalium und Eisenpulver) durch die Mitwirkung des Luftstickstoffs Cyankalium entsteht. Statt der Jacobsen'schen Probe empfiehlt sich die Lassaigne'sche, nur mufs man, wenn Schwefel vorhanden ist, eine gröfsere Menge Kalium verwenden [C. Gräbe[4])] und die angesäuerte Reactionsmasse mit Eisenchlorid versetzen, da durch Schwefelkalium das zugefügte Eisenoxyd reducirt wird.

Ueber die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in flüchtigen organischen Flüssigkeiten haben F. W. Streatfield und L. Eynon[5]) Erfahrungen gesammelt und angegeben, wie ein Rückwärtsdiffundiren durch einen besonderen Apparat im Verbrennungsrohr vermieden werden kann.

Für die Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmungsmethode kommt die Anwendung des elektrischen Stromes neuerdings in Betracht. Statt das Gemisch der organischen Substanz mit der Säure (4 cm rauchende und 8 cm concentrirte Schwefelsäure) mit der Flamme zu erhitzen, benutzen C. C. L. G. Budde und C. V. Schon[6]) den

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 906. — [2]) E. Vongerichten, l. c. 32, 2571; vergl. L. Spiegel, l. c. 2834. — [3]) l. c. 3150. — [4]) l. c. 17, 1178. — [5]) Chem. News 79, 50. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 334.

elektrischen Strom, der pro Analyse einen Pfennig kostet. Die Resultate stimmen in den meisten Fällen mit der Theorie. Die Methode der „elektrolytischen Aufschliefsung“ ist auch anwendbar bei den Alkoloiden, wo die Kjeldahl'sche Methode nicht brauchbar ist. Dagegen versagt die neue Methode bei Harnsäure, Cyanursäure und anscheinend überhaupt bei Ringen, die mehr als ein Stickstoffatom als Ringglied enthalten.

Ueber die beste Methode, Schwefel in organischen Verbindungen quantitativ zu bestimmen, hat zwar eine lebhafte Discussion stattgefunden [1], die aber noch nicht zu einer vollständigen Klärung der Frage geführt hat.

Für die Bestimmung des Phosphors empfiehlt Ch. Marie [2]) als Oxydationsmittel eine Combination von Salpetersäure und Kaliumpermanganat. Die Phosphorsäure wird schliefslich mit Molybdänlösung gefällt. Die Methode ist auch anwendbar bei solchen Substanzen, die sonst mit rauchender Salpetersäure im Rohr auf 200° zu erhitzen waren.

Eine analytische Methode zum Nachweis und zur Bestimmung von Formaldehyd sowohl im freien Zustande als auch in seinen Verbindungen hat G. H. A. Clowes [3]) ausgearbeitet. Sie beruht auf der Verwendung von Phloroglucin und Säure. Die Belegzahlen stammen hauptsächlich von den Mono-, Di- und Trimethylenverbindungen des Mannits, Sorbits, Dulcits, Rhamnits, der Glucose-, der Glucon-, Galacton- und Xylonsäure, der Weinsäure, der Rhamnonsäure vom Mannonsäurelacton, ferner von der Zuckerlactonsäure und vom Saccharin und zeigen genügende Uebereinstimmung, um die Zahl der Methylengruppen zu erkennen.

Das zuerst von E. Fischer [4]) dargestellte p-Dihydrazinodiphenyl bildet nach C. Neuberg [5]) mit Formaldehyd ein charakteristisches Hydrazon:



$$CH_2:N.NH.C_6H_4.C_6H_4.NH.N:CH_2,$$

welches zur qualitativen und quantitativen Ermittelung dieses Aldehyds dienen kann.

Die Trennung des Citrals vom Citronellal und Methylheptenon beschrieb F. Tiemann [6]). Ersteres wird selbst von einer stark verdünnten, mit Natriumbicarbonat versetzten Lösung von Natriumsulfit noch quantitativ als labiles citraldihydrodisulfosaures Natrium aufgenommen und aus dieser Lösung durch Zusatz von Natronlauge wieder vollständig abgeschieden. Citronellal wird von der verdünnten Natriumsulfitlösung nicht

---

[1]) O. Herting, Chem.-Ztg. 23, 768; R. Henriques, l. c. 23, 869; A. Thiel, l. c. 23, 1015. — [2]) Compt. rend. 129, 766. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2841. — [4]) l. c. 9, 891. — [5]) l. c. 32, 1961. — [6]) l. c. 32, 812—823.

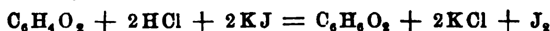
angegriffen, kann aber als normales Citronellalnatriumbisulfit ausgezogen werden, wenn man eine filtrirte Lösung von 350 g $Na_2SO_3 + 7H_2O$ und 62,5 g $NaHCO_3$ in ein Liter Wasser verwendet. Das Methylheptenon bleibt unangegriffen und kann ausgeäthert werden.

Eine quantitative Bestimmung methylirter Pentosen beruht nach E. Votocek[1]) auf der Bildung von Methylfurol (Chalmot-Tollens). Methylfurol wird neben Furol colorimetrisch bestimmt.

Der Nachweis und die Bestimmung des Rohrzuckers in Gegenwart von Milchzucker wurde von E. Dowzard[2]) auf folgende Weise geführt:

Während Rohrzucker durch Citronensäure invertirt wird, bleibt Milchzucker intact. Bestimmt man daher das Drehvermögen vor und nach der Inversion, so giebt die Differenz die Menge des Rohrzuckers an.

Chinonderivate der Benzolreihe bestimmt A. Valeur[3]), indem er das nach folgender Gleichung



$$C_6H_4O_2 + 2HCl + 2KJ = C_6H_6O_2 + 2KCl + J_2$$

ausgeschiedene Jod mit Hyposulfit titrirt.

Eine einfache alkalimetrische Methode, salzbildende Alkaloide unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator zu bestimmen, hat H. M. Gordin[4]) veröffentlicht. Sie beruht darauf, dafs die ausfällbaren Perjodide auf jede Molekel Alkaloid ein Aequivalent Säure mit niederschlagen, so dafs im Filtrat die übrige Säure alkalimetrisch gemessen werden kann. Morphin, Hydrastin, Strychnin, Atropin, Caffeïn und Cocain geben befriedigende Resultate, Berberin und Colchicin nicht.

Ueber Alkaloidbestimmungen liegen noch vielfache Beobachtungen[5]) vor, die wir aber des Raumes wegen nicht besprechen können.

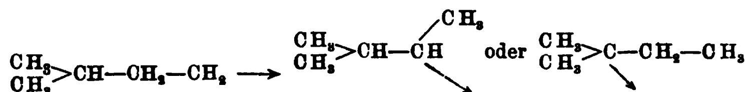
Regelmäfsigkeiten bei Reactionen.

Bei der Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe nach der Friedel'schen Reaction treten bekanntlich Isomerisationen der aliphatischen Halogenverbindungen ein: intermoleculare Umwandlungen oder Platzwechsel bei Verkettungen. M. Konowaloff

---

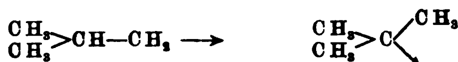
[1]) Zeitschr. f. Zuckerind. Böhmens 23, 229. — [2]) Chem. Soc. Journ. 75, 371—372. — [3]) Compt. rend. 129, 552—553. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2871; vergl. E. Falières, Compt. rend. 129, 110. — [5]) O. Linde, Arch. Pharm. 237, 172, 392; E. Schaer, Zeitschr. anal. Chem. 38, 469; M. Schultz, l. c. 38, 217, 278; C. Kippenberger, l. c. 38, 230, 280.

und J. Egoroff[1]) fanden für das Isoamylradical folgende zwei Uebergänge:



Die Isomerisation ist keine vollständige.

Das Isobutylradical lagert sich in tertiäres Butyl um:



Auf diese Umlagerung ist eine im Benzol vorhandene Methylgruppe nicht von Einflufs, denn aus Toluol werden die Tertiärbutylderivate, und zwar meta- und para-, erhalten. Bemerkenswerth ist einmal, dafs die Orthostelle hier nicht an der Verkettung Theil nimmt, ferner, dafs bei der Oxydation der Butyltoluole nur die Methylgruppe in Carboxyl verwandelt wird.

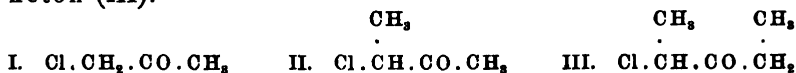
J. U. Nef[2]) studirte quantitativ an einer grofsen Zahl von Fällen die Dissociation von Alkyläthern der Halogenwasserstoff-, Salpeter- und Schwefelsäure bei der Einwirkung von alkoholischem Kali, Natriumäthylat, Natriummalonester und anderen Körpern. Es ergab sich u. A. für die Bildung der beiden Körper:



I. $C_nH_{2n}+_1X \longrightarrow C_nH_{2n}$ und II. $C_nH_{2n}+_1{-}O{-}C_2H_5$,

dafs beide neben einander entstehen; die Bildung der Aether (II) wird auf die Addition an das Alkyliden zurückgeführt. Die Natur der Radicale hat einen deutlichen Einflufs auf den relativen Grad der eintretenden Dissociationen. Bei sonst gleicher Constitution liefern die Chloride mehr Alkylidendissociation als die Bromide, die Jodide dagegen relativ mehr Olefine. Ob alkoholisches Kali oder Natriumäthylat zur Einwirkung gelangt, ist gleichgültig.

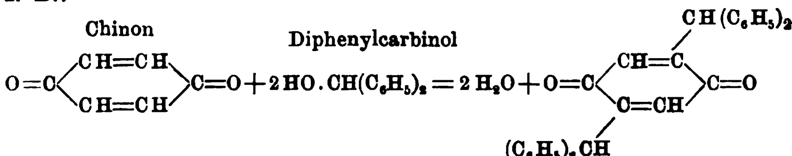
Während das Chlor im Chloraceton (I) sehr beweglich ist, zeigen sowohl Methylchloräthylketon (II) als Chlordiäthylketon (III):



eine bedeutend gröfsere Stabilität. Der Ersatz gelingt z. B. bei den beiden letzten Verbindungen nicht mittelst Phtalimidkalium[3]).

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 1031—1040. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 309, 126—189. — [3]) Th. Posner und J. Fahrenhorst, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2754.

Die eingehendere Untersuchung der Condensationsfähigkeit von Alkoholen mit Chinonen und chinoiden Verbindungen, z. B.:



hat gelehrt, dafs

1. der Alkohol ein rein aromatischer, secundärer sein mufs: Methylphenylcarbinol, Benzylalkohol, Triphenylalkohol reagiren nicht.

2. Der Chinonkörper mufs ein Parachinon oder eine von diesem ableitbare Verbindung sein: Phenanthrenchinon, β-Naphtochinon reagiren nicht mit Benzhydrolen.

3. Während Benzochinon zwei Hydrolreste aufnimmt, tritt der Alkoholrest in andere p-Chinone, in p-Nitrosoderivate der Phenole oder der tertiären aromatischen Basen und in die Chinonimidfarbstoffe nur einmal ein[1]).

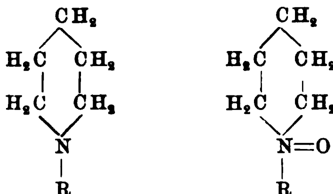
Die Darstellung von Oxylaldehyden der Benzolreihe mittelst Blausäure und Salzsäure gelingt in vielen Fällen ohne Zuhülfenahme von Aluminiumchlorid, so beim Resorcin, Orcin, Phloroglucin. In anderen Fällen nützt Chlorzink[2]). Die Aldehydgruppe tritt stets zum Hydroxyl in die Parastellung. Die primär entstehenden Aldimide werden durch Erwärmen mit Wasser zersetzt:



$$(HO)_2C_6H_3.CH:NH, HCl + H_2O = (HO)_2C_6H_3.CHO + NH_4Cl.$$

In der Naphtalinreihe[3]) tritt die Reaction noch leichter ein, indem hier auch die Monooxykörper bei Anwesenheit von Chlorzink glatt reagiren.

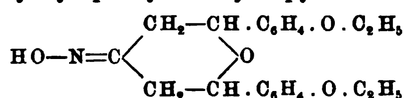
Die directe Addition von Sauerstoff an den Ringstickstoff der Alkylpiperidine:



[1]) R. Möhlau und W. Klopfer, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2146. — [2]) L. Gattermann und M. Köbner, l. c. 32, 278. — [3]) L. Gattermann und Th. von Horlacher, l. c. 32, 284.

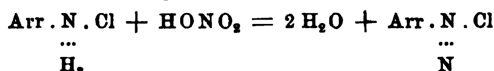
gelingt nach M. Auerbach und R. Wolffenstein[1]) nicht allein bei R = Methyl und Aethyl, sondern auch bei R = Propyl, Isoamyl und Benzyl, dagegen nicht, wenn R ein Säureradical, z. B. Formyl, Acetyl, Propionyl, Isovaleryl oder Benzoyl ist.

Die bekannte Fähigkeit der Oxime zur directen Verbindung mit verschiedenen Agentien wird nach P. Petrenko-Kritschenko und S. Rosenzweig[2]) aufserordentlich vergröfsert, wenn die Oximgruppe mit dem Hydropyronring verbunden ist. So existirt z. B. Ortho-Diäthyoxydiphenyltetrahydropyron:



als „Krystallverbindung“ mit 1 Mol. Methyl-, Aethylalkohol, Essigsäure, Pyridin, Aceton, Chloroform. Essigsäure, Aceton und Chloroform werden durch Salzsäure verdrängt: es krystallisirt $C_{21}H_{25}O_4N + HCl$ aus.

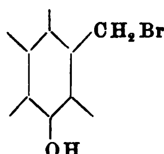
Aus den Bestimmungen der Diazotirungsgeschwindigkeit:



von A. Hantzsch und M. Schümann[3]) interessirt uns hier, dafs bei diesen mit aufserordentlicher Geschwindigkeit verlaufenden Processen kein zeitlicher Unterschied zwischen Anilin, p-Toluidin, p-Bromanilin, p-Nitroanilin und m-Xylidin gefunden wurde. Ueberschüssige Salzsäure beschleunigt den Procefs, was mit der elektrolytischen Dissociation im Einklange steht.

Besonders zahlreich sind die Beobachtungen über den verschiedenen Einflufs, den Ortho-, Meta- oder Parastellung auf die mannigfachsten Reactionen, seien es Synthesen oder Spaltungen, ausübt. Wir verzeichnen im Folgenden die charakteristischsten Fälle.

Einen eigenthümlichen Einflufs auf die Beständigkeit von Meta-Phenolhaloiden:

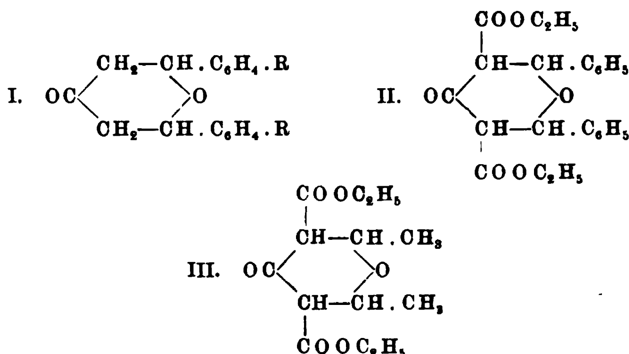


üben die Methylgruppen aus: die Anwesenheit einer Gruppe ist

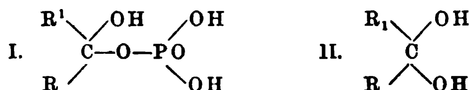
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2507. — [2]) l. c. 32, 1745. — [3]) l. c. 32, 1691—1703.

günstiger als die von zwei Methylgruppen. Der Einflufs anderer Substituenten soll weiter geprüft werden [1]).

Die Oximirung der Tetrahydropyronkörper (I) wird nach P. Petrenko-Kritschenko und S. Rosenzweig [2]) nicht beeinflufst, wenn R in Orthostellung Methoxyl oder Aethoxyl ist, wohl aber, wenn die Substitute II und III herangezogen werden; diese geben keine Oxime:



Ueber die Abspaltbarkeit von Substituenten aus dem Benzolkern hat A. Klages eine systematische Untersuchung begonnen und theilt gemeinschaftlich mit G. Lickroth [3]) die Beobachtungen über das Verhalten der Ketonester und der Carboxylgruppe mit. Die Ketonverbindungen der Phosphorsäure erscheinen als Ester der unbeständigen Orthoketone (I). Letzterer Ausdruck ist nicht glücklich gewählt. Er soll im Sinne von Orthophosphorsäure die Dihydroxykörper (II) bezeichnen:

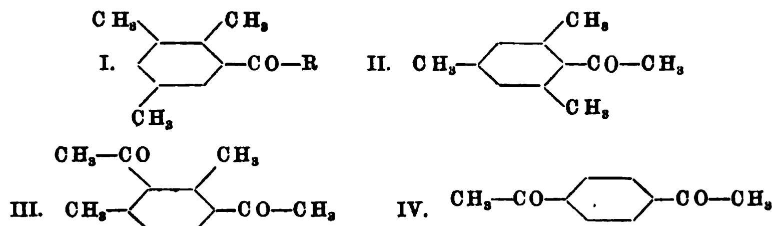


Die Bildung dieser Phosphorsäureester [4]) scheint an räumliche Verhältnisse in der Molekel geknüpft zu sein, denn bei allen Ketonen, deren Ketogruppen sich zwischen zwei orthoständigen Alkylen befinden, tritt die Addition von Phosphorsäure nicht ein.

Wie bei der Esterbildung aromatischer Säuren findet auch hier eine Raumvergröfserung des mittelständigen Atomcomplexes durch Anlagerung von Phosphorsäure statt, die nicht zu Stande kommen kann, wenn o-o-Substituenten vorhanden sind:

---

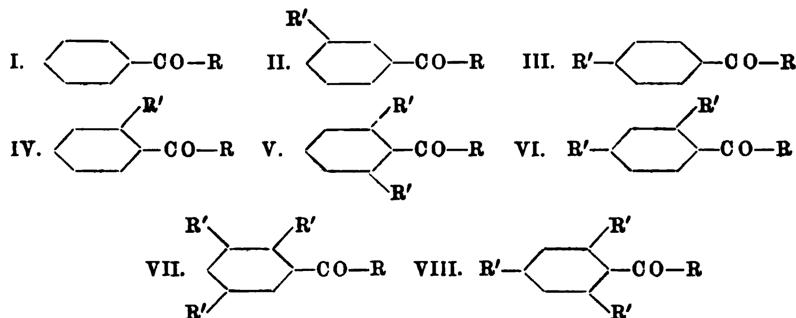
[1]) K. Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3583. — [2]) l. c. 32, 1747. — [3]) l. c. 32, 1549—1565; vergl. M. Weiler, l. c. 32, 1908. — [4]) L. Claisen, l. c. 29, 1005; 31, 1010.



I. Acetyl- und Propionylpseudocumol geben leicht Doppelverbindungen, Acetomesitylen II dagegen nicht, ebensowenig Acetotriäthylbenzol, Acetodurol, Propionylparaäthylbenzol: also die Stellung, nicht Anzahl und Natur der Alkyle sind entscheidend.

Das Diaceto-m-xylol (III) verhält sich genau, wie vorauszusehen, nur die eine Acetylgruppe addirt, während bei Diacetylbenzol (IV) beide Ketogruppen Phosphorsäure addiren. Ueber das Verhalten der Arsensäure, die auch mit Ketonen Additionsproducte liefert, liegen noch keine näheren Angaben vor.

Die Phosphorsäureester verhalten sich beim Erhitzen ganz verschieden. Die einen bleiben unverändert, die anderen werden in die Stammkohlenwasserstoffe gespalten.



Die zeitliche Verfolgung des Reactionsverlaufes ergab Folgendes:

I. R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7.

II., III. Acetotoluol, p-Propionyläthylbenzol wurden nicht gespalten.

IV, VI wurden in acht Stunden zu 20 bis 30 Proc., V vollkommen gespalten.

Die Anwesenheit einer weiteren Anzahl Alkyle (VII) ist ohne Einflufs, auch wenn statt Methyl Isopropyl gewählt wird.

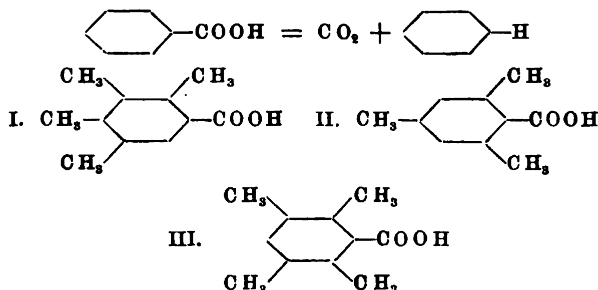
VIII. Trimethyldesoxybenzoin (R = $CH_2.C_6H_5$) wird gespalten, Desoxybenzoin selbst nicht. Es handelt sich also auch hier um die Anordnung der Radicale und die Verff. führen diese

Erscheinungen, analog wie V. Meyer dies für die Oxime und Ester dargethan hat, auf die räumlichen Verhältnisse zurück. Das „kleine" aliphatische Alkoholradical Methyl wirkt stereochemisch ebenso wie das „gröfsere" Aethyl.

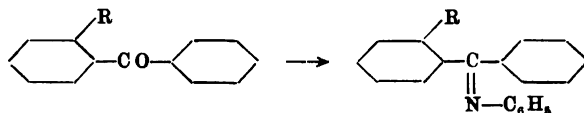
Ist R = Phenyl (Benzophenonderivate), so tritt die Spaltung schwieriger ein:

Benzoyl-m-xylol gab nach acht Stunden 20 Proc.; Benzoylmesitylen und Benzoyltriäthylbenzol 30 Proc. Kohlenwasserstoff.

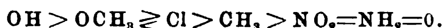
Die Abspaltung der Carboxylgruppe durch Jodwasserstoffsäure scheint ähnlichen Regeln zu unterliegen. Phenitolcarbonsäure I bleibt bei 160° intact, Mesitylencarbonsäure II wird bei 140°, Durolcarbonsäure III bei 160° vollständig gespalten:



C. Graebe[1]) constatirte, dafs die Bildung von stickstoffhaltigen Derivaten des Benzophenons aufserordentlich begünstigt wird von Substituenten in der Orthostellung. Als allgemeines Resultat ergab sich, dafs der leichte Ersatz des Ketonsauerstoffs durch die Gruppe $N.C_6H_5$ in den Benzophenonderivaten nur dann erfolgt, wenn mindestens ein Wasserstoff in der Orthostellung (R) durch andere Elemente oder Radicale ersetzt ist:



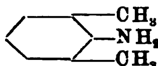
R = OH in ortho ergaben die Phenylimine in quantitativer Ausbeute, R = OH in meta oder para keine Reaction. Ziemlich gute Ausbeute lieferte ortho-R = $O - CH_3$ und Cl; m-Cl und p-Cl gaben keine Reaction. Verhältnifsmäfsig gering war die Umsetzung, wenn ortho-R = Methyl war; keine Reaction trat ein bei o-R = NO_2 und NH_2. Wir haben also in der Orthoreihe folgende Scala der Begünstigung:



$$OH > OCH_3 \gtrless Cl > CH_3 > NO_2 = NH_2 = 0.$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1678—1690.

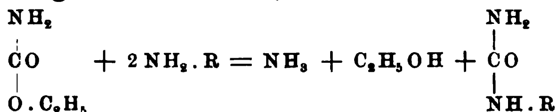
Der Einflufs der orthoständigen Methylgruppen auf den Ersatz der Aminowasserstoffatome des v-Metaxylidins:



machte sich bei mehreren von M. Busch[1]) durchgeführten Reactionen (Benzaldehyd, o-Nitrobenz-, Salicylaldehyd, o-Nitrobenzylchlorid, Schwefelkohlenstoff) zwar qualitativ und quantitativ nicht, wohl aber im zeitlichen Verlauf der Reaction geltend. So liefert z. B. Anilin mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol nach 12stündigem Kochen den Thioharnstoff quantitativ, das Xylidin aber nach 12 Stunden nur 30, nach 24 Stunden 70 Proc.

S. Pinnow[2]) machte bei seinen Versuchen, reine tertiäre Aniline und tetraalkylirte aromatische Diamine darzustellen, einige Beobachtungen, die ihn an die Arbeiten von C. A. Bischoff und zumal von N. Menschutkin erinnerten, nach welchen manche Gruppen je nach ihrer Stellung, wohl auf Grund stereochemischer Verhältnisse, eine vollständige Alkylirung der Basen hindern. So bot die Anlagerung des Halogenalkyls an die tertiären Aniline, in denen eine o-Stelle zur Aminogruppe besetzt ist, Schwierigkeiten oder war unter den gewählten Versuchsbedingungen, Erhitzen der halogenwasserstoffsauren Salze mit Methylalkohol im Druckrohre nicht durchführbar.

Die Orthostellung der Nitrogruppe (und des Chlors) in den aromatischen Basen beeinflufst die Stärke der Base und ebenso die Umsetzung mit Urethan:



Mit o-Nitroanilin und dem Nitrotoluidin 1,2,5 konnte dieser Procefs nicht verwirklicht werden[3]).

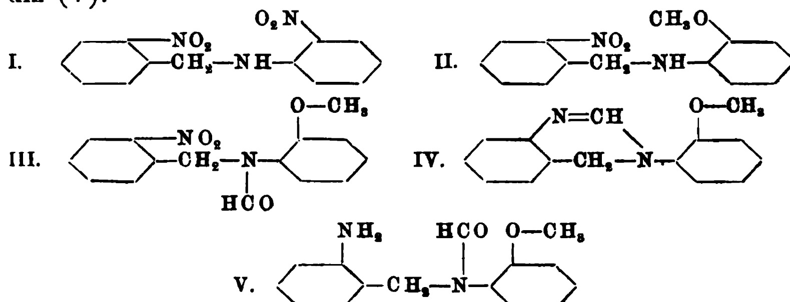
o-Chloranilin ergab 30 Proc., p-Chloranilin 50 Proc., m-Chloranilin die theoretische Ausbeute.

Beiträge zur Kenntnifs der sterischen Hinderung chemischer Reactionen lieferten C. Paal und C. Benker bei den p-Nitrobenzylbasen[4]). Es handelt sich um Einflufs von Orthosubstituenten. o-Nitrobenzyl-o-nitroanilin (I) läfst sich im Gegensatz zum m- oder p-Nitroanilinderivate nicht acyliren. Das o-Anisidinderivat (II) läfst sich zwar formyliren (III), diese Formylverbindung liefert aber im Gegensatz zu allen anderen bisher unter-

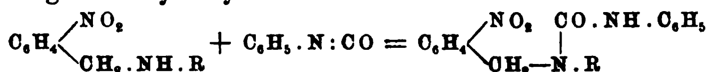
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1008. — [2]) l. c. 32, 1401. — [3]) C. Manuelli und E. Ricca-Rosellini, Gazz. chim. ital. 29, II, 124. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1251.

suchten o-Nitrobenzylformylbasen bei der Reduction nicht direct die Dihydrochinazolinbase (IV), sondern o-Amidobenzyl-o-formanisidin (V):



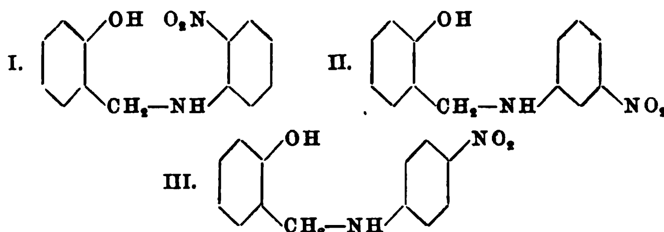
Gegen Phenylisocyanat:



$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\\CH_2.NH.R\end{matrix}\right. + C_6H_5.N:CO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2 \quad CO.NH.C_6H_5\\CH_2—N.R\end{matrix}\right.$$

reagirte p-Nitrobenzyl-o-anisidin und p-Nitrobenzyl-m-nitroanilin im Sinne dieser Gleichung, p-Nitrobenzyl-ortho- und p-Nitrobenzyl-para-nitroanilin nicht. Letztere Ausnahme kann natürlich vorläufig nicht auf den „sterischen Einfluſs“ zurückgeführt werden.

Von den drei isomeren o-Oxybenzylnitroanilinen:



wird die erste durch Essigsäureanhydrid nur im Hydroxyl acetylirt, die beiden anderen dagegen auch im Stickstoff. In der Verbindung II tritt die Acetylirung am Stickstoff sogar vor der des Hydroxyls ein. Der reactionshemmende Einfluſs der orthoständigen Nitrogruppe tritt also in deutlicher Weise hervor.

Bei der Wichtigkeit, die Schmelz- und Siedepunkte für die

Charakterisirung der einzelnen Körper

besitzen, ist es angezeigt, hier einige Daten anzuführen, die unter Benutzung der jetzt ja leicht zugänglichen flüssigen Luft erbracht wurden.

Neuere Bestimmungen von A. Ladenburg und C. Krügel[1]) ergaben folgende Daten:

	Siedepunkt	bei mm	Schmelzpunkt
Methan	— 152,5°	749	—
Aethan	— 85,4°	749	— 171,4°
Aethylen	— 102,65°	756,9	— 169
Propylen	— 50,2°	749	—
Trimethylen	ca. — 35°	749	— 126
Acetylen	— 83,8° *)		
Toluol	+ 110°		— 94,2
Aethylbenzol	+ 135—136°		— 94,2
Mesitylen	+ 164°		ca. — 59,6
Ameisensaures Methyl	+ 32—33°		— 83,8
Aethylamin	+ 19—20°		— 85,1

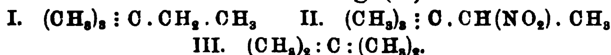
*) Sublimationspunkt.

	Schmelzp.		Schmelzp.
Cymol	— 75,1°	Aether	— 112,6°
Chlormethyl	— 103,6	Aldehyd	— 120,7
Bromäthyl	— 116,0	Aceton	— 94,9
Methylalkohol	— 94,0	Glycol	— 17,4
Aethylalkohol	— 112,3		

Verhältnifsmäfsig gering ist die Zahl einzelner Verbindungen, die im letzten Jahre als solche ein specielles Interesse verdienen.

I. Kohlenwasserstoffe.

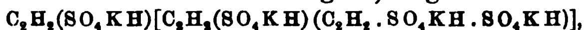
Trimethyläthylmethan ist als bei 48,5° siedendes Liquidum neuerdings von W. Markownikoff[2]) in der kaukasischen Naphta nachgewiesen worden und ist vermuthlich auch in der amerikanischen Naphta vorhanden. Der Kohlenwasserstoff (I) liefert eine bei 40° schmelzende und unzersetzt bei 167,5 bis 167,8° an der Luft siedende Nitroverbindung (II):



$$\text{I. } (CH_3)_3 : C.CH_2.CH_3 \quad \text{II. } (CH_3)_3 : C.CH(NO_2).CH_3$$
$$\text{III. } (CH_3)_2 : C : (CH_3)_2.$$

Auch Tetramethylmethan (III), Siedep. 9°, ist in den gasförmigen Naphtakohlenwasserstoffen vorhanden.

Das aus Acetylen erhältliche acetylensulfonsaure Kalium hat nach Berthelot's Untersuchungen[3]) folgende Formel:



$$C_2H_2(SO_4KH)[C_2H_2(SO_4KH)(C_2H_2.SO_4KH.SO_4KH)],$$

d. h. es ist das Salz einer Triacetylentetrasulfonsäure.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 49, 1818. — [2]) l. c. 32, 1447. — [3]) Compt. rend. 128, 333.

Berthelot hat auch angegeben, unter welchen Bedingungen aus Acetylen und Schwefelsäure Crotonaldehyd (I) und Glycolsäure (II) entstehen:



I. $CH_3.CH:CH.CHO$ II. $HO.CH_2.CO.OH$.

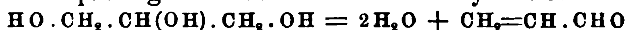
Andere Kohlenwasserstoffe, die zu der Terpengruppe gehören, werden wir im Zusammenhang mit ihren sauerstoffhaltigen Derivaten in der folgenden Gruppe noch besprechen.

II. Sauerstoffverbindungen.

Die Einwirkung von Alkoholen auf amalgamirtes Aluminium führt nach W. Tischtschenko[1]), mit Ausnahme von Methylalkohol, zu gut fafsbaren Verbindungen. Die Reactionsgeschwindigkeit sinkt mit der Vergröfserung des Molekulargewichts der Alkohole. Die Aluminiumalkoholate sind im Vacuum unzersetzt flüchtig und haben die einfache Molekulargröfse $Al(OR)_3$:

R	Schmelzp.	Siedep.	Druck mm
$-C_2H_5$	134 —135°	205°	14
$-C_3H_7$	106 —107	248	14
$-CH(CH_3)_2$	118 —118,5	140,5	8
$-C_4H_9$	101,5—102	290,5	14
$-CH_2-CH(CH_3)_2$ . .	212 —214	239	4
$-C(CH_3)_3$	206 —207	—	—
$-CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2$	225 —230	282	4
$-C(CH_3)_2-C_2H_5$ . .	199 —200	—	—

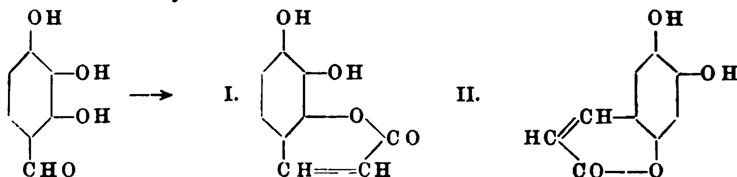
Die Abspaltung von Wasser aus dem Glycerin:



$$HO.CH_2.CH(OH).CH_2.OH = 2H_2O + CH_2{=}CH.CHO$$

bewirkten A. Wohl und L. Neuberg[2]) mittelst Borsäure. Es wurden so 50,5 Proc. der theoretischen Menge an Acroleïn erhalten.

Daphnetin (I) wurde aus Pyrogallolaldehyd mittelst der Perkin'schen Synthese:

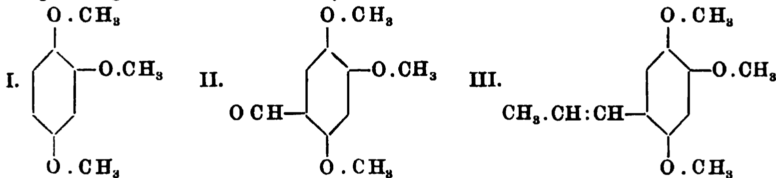


Aesculetin (II) ebenso aus Oxyhydrochinonaldehyd erhalten[3]).

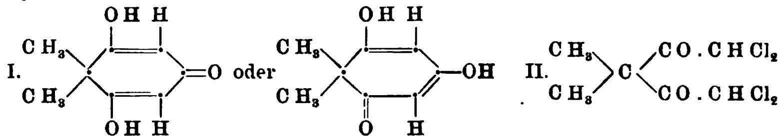
[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 31, 694. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1352. — [3]) L. Gattermann und M. Köbner, l. c. 32, 287.

Die Synthese des Asarons[1]) ging durch folgende Phasen:

I. Oxyhydrochinontrimethyläther; II. Asarylaldehyd; III. Asaron (aus II mittelst Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat unter Abspaltung von Kohlensäure):



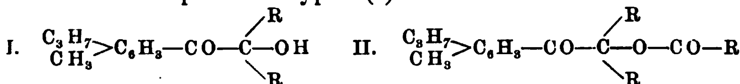
Die aus Filixsäure durch Natronlauge und Zinkstaub darstellbare Filicinsäure erwies sich nach den eingehenden Untersuchungen von R. Böhm[2]) als ein gemischtes Dimethyldioxycyklohexadiënon:



das mithin in naher Beziehung zum Phloroglucin steht. Das Tetrachlorderivat wurde in Tetrachlordimethylacetylaceton (II) gespalten.

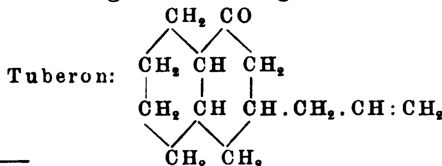
Von den Riechstoffen seien hier zwei neue, zum Veilchengeruch in Beziehung stehende Typen erwähnt:

Ester (II) mit veilchen- bezw. irisähnlichem Geruche hat A. Verley[3]) aus Cymol erhalten. Schon die als Zwischenproduct gewonnenen Körper des Typus (I)



besitzen einen sehr angenehmen, veilchenähnlichen Geruch. Die Seitenkette wird z. B. geliefert vom Monochloracetylchlorid unter Mitwirkung des Aluminiumchlorids.

Das riechende Princip der Tuberoseblüthen wurde von Demselben[4]) isolirt. Es hat die gleiche Zusammensetzung wie Iron und wird als Ringketon der folgenden Formel aufgefafst:

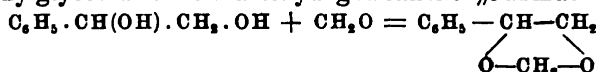


[1]) L. Gattermann und F. Eggers, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 289. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 307, 249. — [3]) D. R.-P. 101 120. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 21, 306.

Ueber das riechende Constituens des Jasminblüthenöls wurde eifrig gearbeitet. Nach A. Hesse[1]) entwickelt sich folgendes Bild der Zusammensetzung:

Indol, C_8H_7N	2,5 Proc.
Jasmin, $C_{16}H_{16}O$	3,0 „
Anthranilsäuremethylester, $C_8H_9NO_2$ . .	0,5 „
Benzylacetat, $C_9H_{10}O_2$	65,0 „
Linalylacetat, $C_{12}H_{20}O_2$	7,5 „
Benzylalkohol, C_7H_8O	6,0 „
Linalool, $C_{10}H_{18}O$	15,5 „

Keiner dieser Körper stellt das von A. Verley synthetisch aus Phenylglycol und Formaldehyd gewonnene „Jasmal“ dar:


$C_6H_5.CH(OH).CH_2.OH + CH_2O = C_6H_5-CH-CH_2$ (O—CH_2—O)

Ueber die Terpene mit offenen Ketten hat noch kurz vor seinem Hinscheiden F. Tiemann neuere Beobachtungen[2]) veröffentlicht. Er studirte u. A. die Einwirkung von alkalischen und sauren Reagentien auf Citral.

Natronlauge verharzt theilweise, theilweise spaltet sie zu Acetaldehyd und Methylheptenon.

Schweflige Säure verharzt und giebt Cymol.

Schwefelsäure liefert gleichfalls cymolhaltige verharzte Producte.

Chromsäuremischung führt auch nicht zu einer Isomerisation.

Semicarbazid[3]) liefert mit verschieden gereinigtem Citral stets zwei isomere Semicarbazone. Falls die eine Form der letzteren einem besonderen Citral entspräche, so könnte dieses sowohl im natürlichen als auch im künstlich dargestellten Citral immer nur in geringen Mengen (5 bis 10 Proc.) auftreten. Die Citralantheile zeigten folgende Daten:

	a	b
Siedep. bei 20 mm . . .	118 bis 119°	117 bis 118°
Vol.-Gew. bei 20°	0,8898	0,8888
n_D	1,4891	1,4895

a) gab nahezu quantitativ Semicarbazon, Schmelzp. 164°; b) bis zu 70 Proc. Semicarbazon, Schmelzp. 171°. Das aus a) entstehende Pseudojonon [Siedep. 145 bis 148° bei 12 mm, Vol.-Gew. bei 20°: 0,898; $n_D = 1,5335$] giebt ein Semicarbazon, Schmelzp. 141 bis 142°, und liefert bei der Inversion mit Schwefelsäure das aus α- und β-Ionon bestehende Ionon mit dem Semicarbazon vom Schmelzp. 148°. Das letztere stammt daher nicht von verschiedenen Configurationen des Citrals ab.

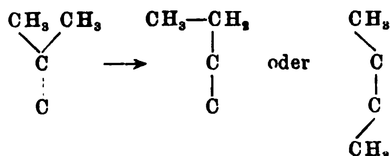
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 565, 765, 2611; vergl. A. Verley, Compt. rend. 108, 314; Bull. soc. chim. 21, 226. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 115. — [3]) l. c. 32, 115—121.

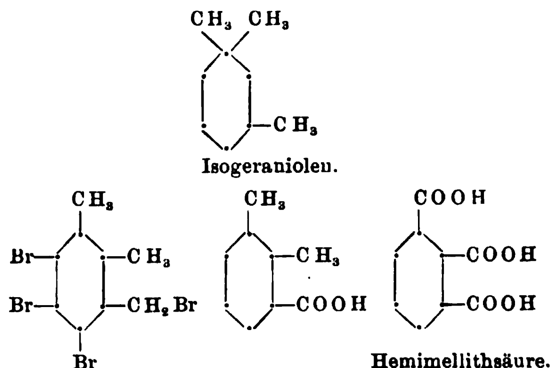
Tiemann führte ferner den Nachweis, dafs im Lemongrasöl[1]) nur ein Aldehyd, Citral, $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CHO$, vorkommt; derselbe tritt möglicher Weise in zwei Configurationen auf. Dieser Aldehyd[2]) kommt ferner vor im Citronenöl, im Limetteöl, im Mandarinenöl, Backhausiaöl, Oel von Eucalyptus Steigeriana, Oel der Citronellfrüchte (Tetranthera citrata), im japanischen Pfefferöl (Xanthoxylon piperitum).

Das Citral wurde im Lemongrasöl als Pseudojonon nachgewiesen, das Citronellal und Methylheptanon mittelst der Natriumsulfitreaction. Von anderen Bestandtheilen des Lemongrasöls sind nach J. Bertram noch zu nennen: 5 bis 6 Proc. Kohlenwasserstoffe (Limonen bezw. Dipenten, Sesquiterpen), ferner Terpenalkohol, sowie Ester desselben.

A. Baeyer ging bei seinen Ortsbestimmungen in der Terpenreihe (XXIV)[3]) zur erschöpfenden Bromirung des Isogeraniolens und Ionens über. Die beiden Körper enthalten bekanntlich zwei Methyle an einem Kohlenstoff („gem"). Bei der Ueberführung in Benzol- resp. Naphtalinderivate mufs an diesem Kohlenstoff eine Veränderung eintreten: entweder unter Bildung eines Aethylderivates oder unter Wanderung der einen Methylgruppe zum Orthonachbaren:



Es hat sich ergeben, dafs das letztere der Fall ist:



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 827. — [2]) l. c. 32, 830. — [3]) l. c. 32, 2429 —2447, mit V. Villiger.

Trimellithsäure

Ionen

Trimethylnaphtalin.

Alkohol

Säure

Dimethylnaphtalin

Chinon

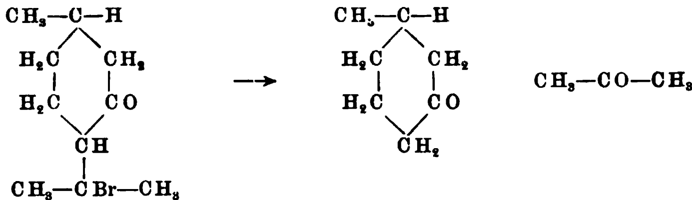
Trimellithsäure

Die Constitution der Zwischenkörper ist durch den in der Tabelle ersichtlichen Abbau nachgewiesen. Nur die Stellung der einen Methylgruppe in dem aus Ionen erhaltenen Trimethylnaphtalin ist schon aus Tiemann's Arbeiten nachgewiesen. Die Position der Bromatome im Naphtalinkörper ist willkürlich angenommen unter Berücksichtigung der Erfahrung, dafs der Benzolring immer leichter bromirt wird, je mehr er Seitenketten enthält.

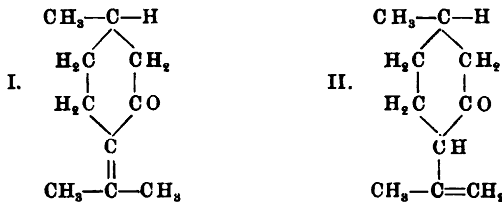
C. Harries u. G. Röder heben bei der Discussion der Constitution des Pulegons und Isopulegons[1]) hervor, dafs Pulegon mit Hydroxylamin ein Additionsproduct giebt (Pulegonhydroxylamin), Isopulegon ein normales Oxim, Aluminiumamalgam greift Isopulegon nicht an, verwandelt Pulegon quantitativ in bimoleku-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3357—3373.

lare Reductionsproducte. Das Pulegonhydrobromid wird durch Bleihydroxyd in Methylcyklohexanon übergeführt:

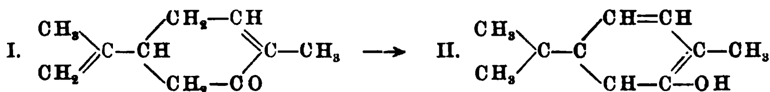


Die Formeln für Pulegon (I) und für Isopulegon (II):

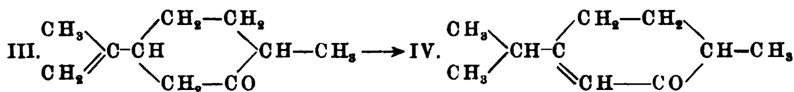


lassen alle Reactionen am besten verstehen und erklären, insbesondere beim Isopulegon durch das Vorhandensein zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome das beobachtete Auftreten von Stereoisomeren.

A. Klages studirte Umlagerungen in der Reihe des Carvons[1]). Versuche, Zwischenproducte beim Uebergange von Carvon (I) zu Carvacrol (II) zu isoliren:



waren erfolglos, ebenso beim Uebergange von Dihydrocaron (III) in Carvenon (IV):

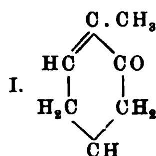
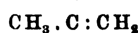
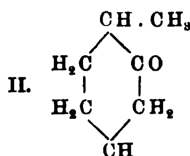
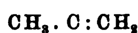
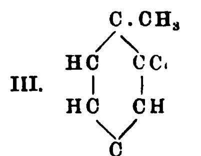
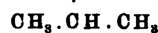


Bei der Besprechung des Mechanismus der Reaction werden intermediäre Trimethylenbindungen angenommen.

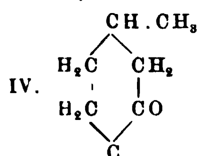
Während für das Carvon (I) und Dihydrocarvon (II) durch Ueberführung in das 2-Chlorcymol (III):

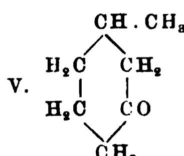
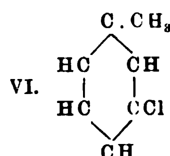
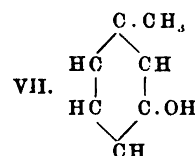
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1517.

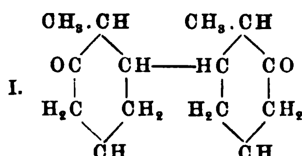
der directe Beweis für die Stellung der Ketogruppe zur Methylgruppe erbracht werden konnte, gelang dies beim Pulegon (IV) nicht [1]):

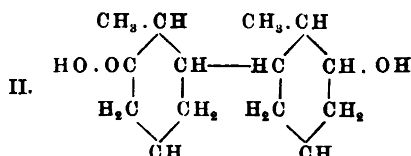


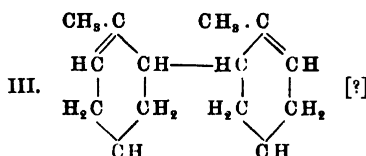




Als Abbauproducte treten hier 3-Chlortoluol (VI) und m-Kresol (VII) auf, denen die Spaltung zu Methylcyklohexanon (V) vorangeht.

Dicarvelon (I) wurde zum Alkohol Dicarvelol (II) reducirt und durch Wasserabspaltung aus letzterem das Biscarvon III [2]) dargestellt. Dieses steht in naher Beziehung zu den Diterpenen $C_{20}H_{32}$:








Das Biscarvon ist ein sehr empfindlicher Körper, aber nicht so reactionsfähig wie die Mono- und Sesquiterpene.

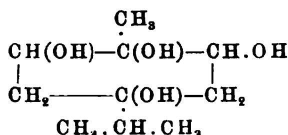
---

[1]) A. Klages, A. Kraith, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2550, 2564. — [2]) C. Harries, l. c. 32, 1316.

G. Wagner u. K. Slawinski arbeiteten über die Constitution des Pinons[1]). Französisches Terpentinöl (l-Pinen), Siedep. 155 bis 156°; $[\alpha]_D = -37^\circ 30'$, wurde mit unterchloriger Säure, dann in der Kälte mit Kalihydrat behandelt. Es resultirten folgende Körper:

I. cis-Pinoloxyd, $C_{10}H_{16}O_2$, inactive, angenehm riechende Flüssigkeit, Siedep. 206 bis 208°; 92 bis 93° bei 16 mm. Wasser hydratisirt nicht, wohl aber verdünnte Mineralsäuren, zum Glycol: $C_{10}H_{18}O_3$. Das Oxyd wurde identificirt mit dem von Wallach[2]) aus i-Sobrerolbibromid, von Ginzberg[3]) aus Pinolchlorhydrin dargestellten. Das aus den drei Oxyden erhältliche Glycol ist identisch mit dem von Wallach[4]) aus Pinolbromid erhaltenen, nicht aber mit dem aus Pinol durch Permanganat erhältlichen. Hier besteht cis-trans-Isomerie.

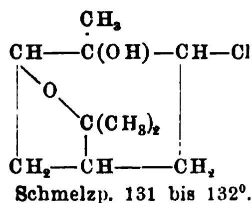
II. cis-Sobrererytrit, $C_{10}H_{20}O_4$, optisch inactiv, süfs schmeckend, Schmelzp. 193 bis 194°:



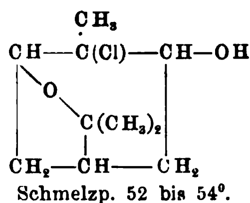
Er steht im Verhältnifs der cis-trans-Isomerie zu dem inactiven aus inactivem Sobrerol[5]) durch Oxydation erhältlichen.

III. cis-Pinolglycol-2-chlorhydrin, $C_{10}H_{17}ClO_2$, grofse, rhombische Krystalle aus Essigester, Schmelzp. 131 bis 132°, Siedepunkt 138 bis 140° bei 30 mm. $[\alpha]_D = -87^\circ 39'$.

Für die Pinolglycolchlorhydrine werden folgende Formeln begründet:



Schmelzp. 131 bis 132°.

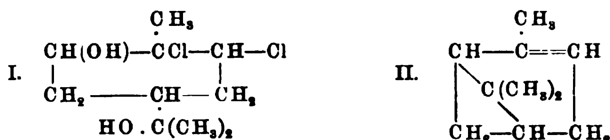


Schmelzp. 52 bis 54°.

IV. cis-Menthan-1,2-dichlor-6,8-diol, $C_{10}H_{18}Cl_2O_2$ (I), bald inactiv, bald schwach rechtsdrehend. Schmelzp. 136 bis 137°.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2064—2083. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 291, 353. — [3]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 30, 681. — [4]) Liebig's Ann. d. Chem. 259, 311; 268, 222. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1196.



Einwirkung von Kalilauge liefert Pinoloxyd und ein Chlorhydrin. Zinkstaub erzeugt i-Sobrerol, $C_{10}H_{18}O_2$, Schmelzp. 129 bis 129,5°. Die Discussion der Isomeriefälle bei den Dichlorhydrinen und der Bildung derselben führt für das Pinon zu obiger Constitution (II).

V. Nopinolglycol, $C_{10}H_{18}O_3$, Schmelzp. 126 bis 127°. Die Oxydation liefert Ameisensäure und einen sauren Syrup.

G. Wagner u. W. Brickner äufserten sich über die Beziehung der Pinenhaloidhydrate zu den Haloidanhydriden des Borneols[1]). Das Resultat der Arbeit wird folgendermafsen zusammengefafst:

1. Es existiren nur je zwei camphenliefernde Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}X$ (X = Cl, Br, J), nämlich die Haloidanhydride des Isoborneols und die Haloidanhydride des Borneols.

2. Die Haloidanhydride des Isoborneols lassen sich sowohl aus Isoborneol vermittelst Phosphorhalogenen und Haloidwasserstoffsäure, wie auch durch Anlagerung letzterer an Camphen darstellen.

3. Die als Pinenhaloidhydrate bezeichneten Verbindungen sind Abkömmlinge des Borneols.

4. Aus Borneol und Phosphorpentachlorid entsteht viel Isobornylchlorid neben einer sehr geringen Menge Bornylchlorid.

5. Borneol und rauchende Salzsäure liefern bei 100° ein dem sub 4. genannten Gemenge entsprechendes festes Chlorid.

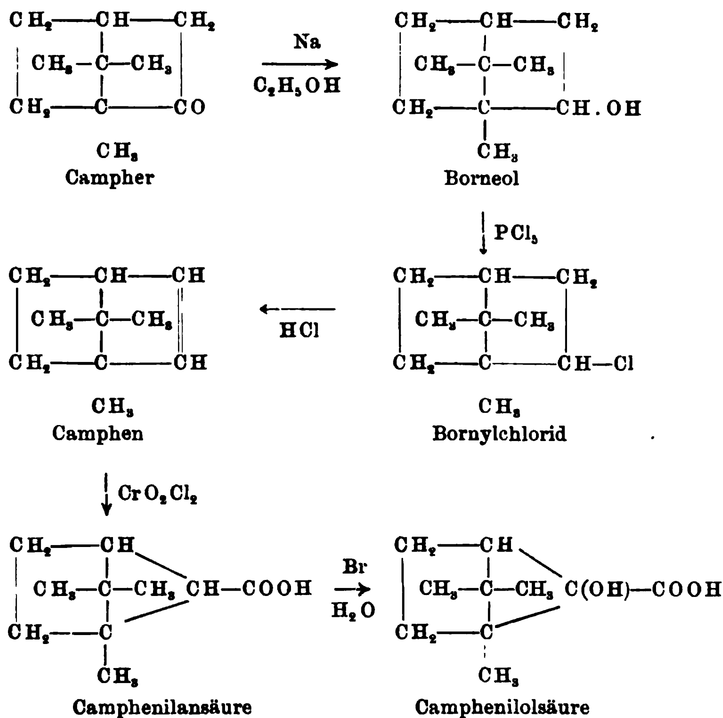
6. Jodwasserstoff und Borneol liefern neben anderen Körpern vorwiegend Bornyljodid.

7. Dieses geht mittelst Silberacetat in den Essigester des Terpineols über.

8. Für den Campher bietet die Bredt'sche Formel zur Zeit den richtigsten Ausdruck.

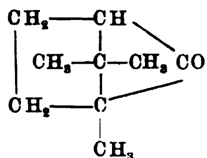
Durch die Untersuchungen von J. Bredt u. W. Jagelki[2]) über die Oxydation des Camphens durch Chromylchlorid ist ein Weg eröffnet worden, auf dem man vom Campher aus zu dem niederen Ringhomologen, dem „Camphenilon", gelangen kann, was aus folgenden Bildern ersichtlich wird:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2302—2325. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 310, 112; vergl. W. Jagelki, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1498; E. E. Blaise u. G. Blanc, Compt. rend. 129, 886.

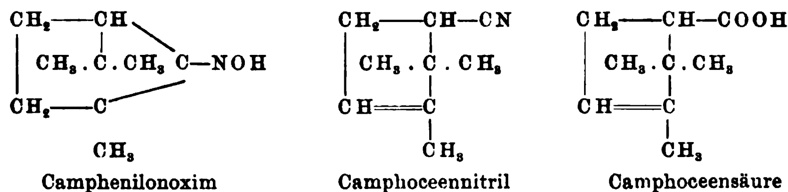


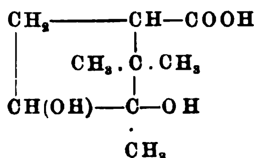
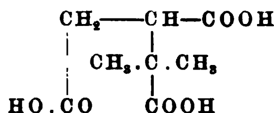
Campher
Borneol
Camphen
Bornylchlorid
Camphenilansäure
Camphenilolsäure

Letztere Säure lieferte bei der Oxydation das Camphenilon:



dessen Abbau über folgende Zwischenproducte ging:

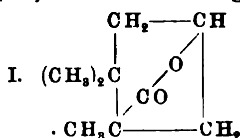
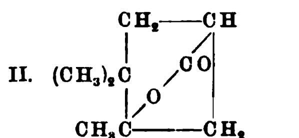
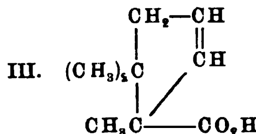
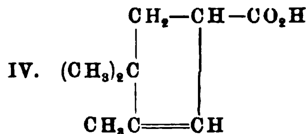

Camphenilonoxim
Camphoceennitril
Camphoceensäure

Dihydroxycamphoceensäure Dimethyltricarballylsäure

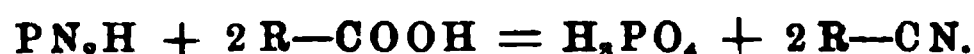
Ein Pseudocampholacton (II) und eine Pseudolauronolsäure (IV) haben F. H. Lees und W. H. Perkin[1]) studirt.

Die Beziehungen zum Campholacton (I) und zur Lauronolsäure (III) werden aus folgenden Formeln ersichtlich:

III. Stickstoffverbindungen.

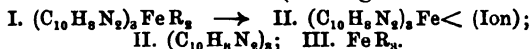
Cyanwasserstoff resp. Alkylcyanide entstehen[2]) aus den entsprechenden Säuren beim Erhitzen mit Phospham auf 150 bis 200°:



$$PN_2H + 2R{-}COOH = H_3PO_4 + 2R{-}CN.$$

Das Lithiummonomethylammonium, $[CH_3.NH_2.Li]_n$, hat H. Moissan[3]) aus Methylamin und Lithiummetallfäden als festen dunkelblauen Körper erhalten, der bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist. Im Vacuum oder bei höherer Temperatur zerfällt er in Metall und Methylamin; Wasser spaltet sofort zu Wasserstoff, Lithiumhydroxyd und Methylamin.

Metalliake, die als substituirte Hexamminverbindungen (Luteosalze) aufzufassen sind, hat F. Blau[4]) aus α-α-Dipyridyl dargestellt. Sämmtliche Säurereste (R) zeigen Ionencharakter (I, II):



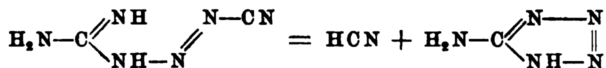
$$\text{I. } (C_{10}H_8N_2)_3FeR_2 \longrightarrow \text{II. } (C_{10}H_8N_2)_3Fe< \text{(Ion)};$$
$$\text{II. } (C_{10}H_8N_2)_3; \text{ III. } FeR_3.$$

Die Körper haben den Charakter von Farbstoffen. Die durch sehr kräftige Oxydationsmittel, wie Permanganat, Chlorwasser, Salpeter-

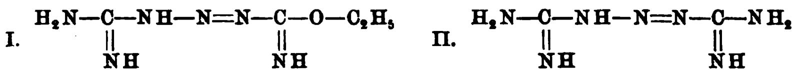
[1]) Proc. Chem. Soc. 15, 23. — [2]) H. R. Vidal, D. R.-P. 101391. — [3]) Compt. rend. 128, 26; Bull. soc. chim. [3] 21, 917. — [4]) Monatsh. f. Chem. 19, 647—689.

säure, erhältlichen Ferrisalze (III) lösen sich in Wasser mit blauer Farbe. Durch Licht und schwache Reductionsmittel werden sie in die Ferroverbindungen zurückverwandelt. Der Verfasser ist der Ansicht, dafs es nur schwer angehe, die Verbindungen nach der structur-chemischen Theorie zu erklären, weit einfacher gelänge dies nach der A. Werner'schen Theorie. Andere Basen, wie Anilin, Toluidine, Naphtylamine, Phenylendiamine, Benzidin, ferner die Isomeren des α-α-Dipyridyls geben keine stabilen Verbindungen mit Ferrosalzen, wohl aber werden solche noch aus Reductionsproducten des α-α-Dipyridyls erhalten. Dipyridyl und Phenantrolin reagiren auch mit Zink-, Cadmium-, Kobalto-, Nickel-, Kupfer- und Chromsalzen, aber nicht mit Mangan-, Blei- und Aluminiumsalzen.

Diazoamidoverbindungen der Fettreihe haben J. Thiele u. W. Osborne[1]) dargestellt, indem sie z. B. Cyankalium mit Diazoguanidinnitrat umsetzten. Das so entstehende Cyanid wurde durch kochendes Wasser in Aminotetrazol übergeführt:



Das Nitril wurde ferner durch Salzsäure und Alkohol in den Imidoäther (I) verwandelt, welcher mit Ammoniak das gelb gefärbte, gut krystallisirende Diazoamidoderivat (II) lieferte:



Diese fetten Diazoamidoverbindungen unterscheiden sich von den rein aromatischen und den fett-aromatischen insbesondere durch ihre relativ grofse Beständigkeit gegen starke Säuren, die in der Kälte nicht spalten, ferner dadurch, dafs Aetzalkalien die Körper lösen.

Die Constitution des von Drechsel entdeckten Lysins, eines der Spaltungsproducte des Caseïns, hat A. Ellinger[2]) aufgeklärt. Durch Fäulnifs wurde aus diesem Körper Pentamethylendiamin gebildet, er ist daher als eine Diamidocapronsäure zu betrachten



Danach steht das Pentamethylendiamin zum Lysin im selben Verhältnifs, wie das Tetramethylendiamin (Putrescin) zum Ornithin.

Das Arginin, $C_6H_{14}O_2N_4$, ein Spaltungsproduct der Eiweifs-

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 305, 64. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3542.

stoffe, zerfällt bekanntlich beim Erhitzen mit Barytwasser in Harnstoff und Ornithin (Diamidovaleriansäure). E. Schulze und E. Winterstein[1]) haben nunmehr durch die Synthese aus Cyanamid und Ornithin die Zulässigkeit der früher von ihnen aufgestellten Structurformel des Arginins:



$$NH:C(NH_2).NH.CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH_2).COOH$$

bestätigt.

A. Lucas[2]) hat das Nitroaceton in fester Form erhalten, und zwar aus Jodaceton und Silbernitrit:



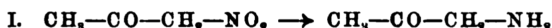
$$CH_3—CO—CH_2—J + AgNO_2 = AgJ + CH_3—CO—CH_2—NO_2.$$

Der Körper krystallisirt in grofsen Tafeln (Aether) oder in Nadeln (Benzol) und schmilzt scharf ohne Zersetzung. Er verhält sich in wässeriger Lösung als echte (titrirbare) Säure:

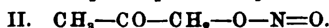


$$CH_3—CO—CH=NO—OH.$$

Die Reduction zu Amidoaceton (I) beweist, dafs nicht etwa ein Nitrit (II) vorliegt:



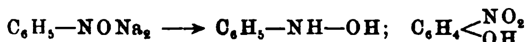
$$\text{I. } CH_3—CO—CH_2—NO_2 \longrightarrow CH_3—CO—CH_2—NH_2$$



$$\text{II. } CH_3—CO—CH_2—O—N=O.$$

Das Nitroaceton ist nicht identisch mit dem Präparat gleichen Namens, das L. Henry und de Battie[3]) durch Oxydation von Nitroisopropylalkohol erhalten haben.

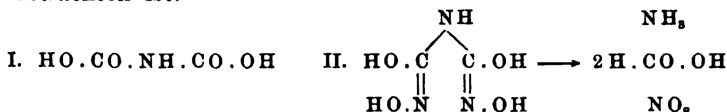
Nach J. Schmidt[4]) wirkt Natriummetall auf ätherische Lösungen des Nitrobenzols und des p-Nitrotoluols. Im ersten Falle entsteht eine Dinatriumverbindung, die durch Salzsäure in Phenylhydroxylamin, durch Luftoxydation in o-Nitrophenol übergeführt wird:



$$C_6H_5—NONa_2 \longrightarrow C_6H_5—NH—OH; \quad C_6H_4<^{NO_2}_{OH}$$

Die energischere Reaction beim Nitrotoluol liefert kein Hydroxylaminderivat, sondern je nach dem Mengenverhältnifs Azoxytoluol, Azotoluol und wahrscheinlich Azoxydihydrostilben.

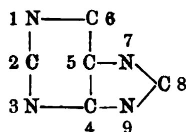
Aus Quecksilbermethyl und Stickstoffsuperoxyd erhielten E. Bamberger u. J. Müller[5]) die Imidodihydroxamsäure (II), die als das Dioxim einer Imidodicarbonsäure (I) zu betrachten ist:



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 30, 2879; 32, 3191. — [2]) l. c. 32, 604, 3179. — [3]) l. c. 32, 865. — [4]) l. c. 32, 2911, 2919. — [5]) l. c. 32, 3546.

Als Spaltungsproducte wurden die hier formulirten Körper Ammoniak, Ameisensäure, Stickstoffperoxyd erhalten. Die Imidohydroxamsäure bildet seidenglänzende Nadeln, die unter Umständen schon bei leisen Berührungen unter Dampfbildung sich zersetzen. Aetzlaugen lösen den Körper mit orangegelber Farbe.

Auch diesmal haben wir über die Fortsetzung von E. Fischer's Studien in der Puringruppe [1]) zu berichten. Der Genannte, der sich seit 18 Jahren auf diesem Gebiete beschäftigte, betrachtet nunmehr den synthetischen Ausbau der Gruppe in den Hauptpunkten als beendet und hat einen historischen Rückblick [2]) auf die wichtigsten chemischen Thatsachen in diesem nicht nur für die organische Chemie, sondern auch für die Biologie und Heilkunde interessanten Gebiete gebracht. Da wir hier alljährlich den Fortschritt verfolgten, sei nun noch einmal zusammengefafst, welche Atome resp. Gruppen an dem Purinkerne



variirt wurden. Es waren die Methylgruppen, Sauerstoffatome, Methoxygruppen, Aminogruppen, Schwefelatome und Thiohydratgruppen, endlich noch die Halogene. Der Einflufs der Structur tritt in verschiedenen Richtungen hervor. So wird z. B. im Allgemeinen durch den Eintritt von Sauerstoff und Amid die Wasserlöslichkeit der Verbindungen verringert, ebenso die Schmelzbarkeit. Aehnlich dem Sauerstoff wirkt Schwefel. Recht grofs ist ferner der Einflufs der Methyle, welche in der Regel die Löslichkeit in Wasser beträchtlich erhöhen und den Schmelzpunkt erniedrigen. Methyl erhöht weiterhin auch die Flüchtigkeit. Von den chemischen Metamorphosen ist hervorzuheben, dafs die Oxydirbarkeit durch Salpetersäure oder Chlor und Wasser mit dem Gehalt an Sauerstoff oder Aminogruppen wächst. Auch der Eintritt von Methyl kann die Oxydirbarkeit herunterdrücken. Die Aufspaltung des Purinkernes durch Alkalien wird in hohem Grade durch Methyl beeinflufst: sie findet am leichtesten statt, wenn alle „sauren Wasserstoffatome“ durch Alkyl ersetzt sind.

IV. Anderweitige Verbindungen.

F. Swarts [3]) beschrieb einige interessante Fluorbromderivate:

---

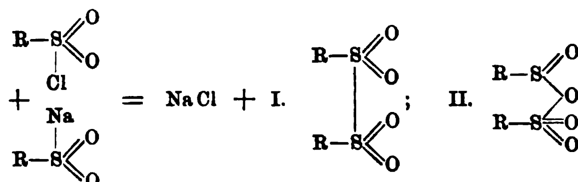
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 250, 267, 435, 2721. — [2]) l. c. 32, 435. — [3]) Bull. Acad. Roy. Belgique [3] 37, 357.

Trifluorbromäthylen, C_2F_3Br, Gas, Siedep. — 2,5°,

oxydirt sich energisch an der Luft unter Explosion.

Trifluortribromäthan, $C_2F_3Br_3$, farblose, campherartig riechende Flüssigkeit, Siedep. 117°.

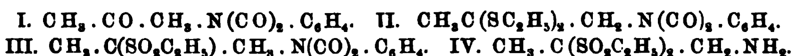
Disulfone erhielten E. P. Kohler und M. B. MacDonald[1]) durch Umsetzung von Alkylsulfochloriden mit sulfinsauren Salzen:



Die Verbindungen sind sehr beständig, was gegen die zweite noch mögliche Constitution spricht.

Das lange gesuchte Amidosulfonal (IV), das nicht aus dem Chlorsulfonal erhältlich ist, hat nunmehr Th. Posner[2]) auf folgendem Wege dargestellt:

Acetonylphtalimid (I) wurde mit Aethylmercaptan zu Phtalimidoacetonäthylmercaptol (II) umgesetzt, dieses oxydirt zu Phtalimidsulfonal (III) und letzteres endlich mit Salzsäure gespalten:



I. $CH_3.CO.CH_2.N(CO)_2.C_6H_4$. II. $CH_3C(SC_2H_5)_2.CH_2.N(CO)_2.C_6H_4$.
III. $CH_3.C(SO_2C_2H_5).CH_2.N(CO)_2.C_6H_4$. IV. $CH_3.C(SO_2C_2H_5)_2.CH_2.NH_2$.

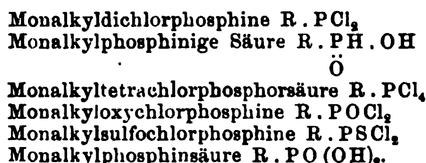
Die Base krystallisirt gut und liefert krystallinische Salze.

Den Borsäuredioxypropionacetalester I und den Ester II haben A. Wohl u. C. Neuberg[3]) in der Form der Kaliumsalze gewonnen:



I. $K-O-B\left[O.CH<\begin{smallmatrix}CH_2-OH\\CH(OC_2H_5)_2\end{smallmatrix}\right]_2$ II. $K-O-B[O.CH.CH_2.(OH)_2]_2$

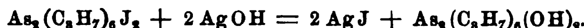
Die Chlorphosphine der aliphatischen Reihe, die von A. Michaelis' 1880[4]) entdeckt wurden, hat neuerdings Fr. Guichard[5]) näher untersucht und dabei folgende Typen berücksichtigt:



Monalkyldichlorphosphine $R.PCl_2$
Monalkylphosphinige Säure $R.\overset{..}{P}H.OH$ (Ö)
Monalkyltetrachlorphosphorsäure $R.PCl_4$
Monalkyloxychlorphosphine $R.POCl_2$
Monalkylsulfochlorphosphine $R.PSCl_2$
Monalkylphosphinsäure $R.PO(OH)_2$.

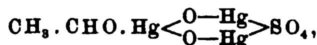
[1]) Amer. Chem. Journ. 22, 219. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1239, 2749. — [3]) l. c. 32, 3488. — [4]) l. c. 13, 2174. — [5]) l. c. 32, 1572.

Hexaalkylirte Diarsoniumverbindungen haben A. Partheil, E. Amort u. A. Gronover[1]) aus Arsenamalgam, As_2Hg_3, und Alkyljodiden erhalten. Durch Umsetzung der Jodide mit feuchtem Silber entstanden alkalische Lösungen von Diarsoniumhydroxyden, die leicht Kohlensäure anziehen:



$$As_2(C_3H_7)_6J_2 + 2\,AgOH = 2\,AgJ + As_2(C_3H_7)_6(OH)_2.$$

Während Acetaldehyd eine Verbindung mit Quecksilbersulfat giebt:



$$CH_3.CHO.Hg<\genfrac{}{}{0pt}{}{O-Hg}{O-Hg}>SO_4,$$

wird durch Formaldehyd lediglich Mercurosulfat erzeugt[2]).

O. Dimroth[3]) isolirte folgende Quecksilberverbindungen:

Thiophendiquecksilberoxyacetat:

$C_4H_2S(Hg.O.CO.CH_3).Hg.OH$, Nadeln, die sich bei 270° zersetzen, aus Thiophen, Quecksilberoxyd und Eisessig.

Phenylquecksilberacetat:

$C_6H_5.Hg.O.CO.CH_3$, Blättchen, Schmelzp. 149 bis 150°.

Phenylendiquecksilberdiacetat:

$C_6H_4(Hg.O.CO.CH_3)_2$, Pulver, Schmelzp. 230° (unscharf).

Letzteres besteht möglicher Weise aus Isomeren.

Oxyphenylquecksilberchlorid:

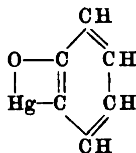
$HO.C_6H_4.HgCl$. ortho: Schmelzp. 152,5°, para: Schmelzp. 224 bis 225°.

Oxyphenylendiquecksilberdichlorid:

$HO.C_6H_3(HgCl)_2$, zersetzt sich bei 258° ohne zu schmelzen.

Der Hydroxylwasserstoff konnte nach der Schotten-Baumann'schen Methode durch das Benzoylradical ersetzt werden.

Das aus dem Oxyphenylquecksilberchlorid in alkalischer Lösung mittelst Kohlensäure erhältliche weiſse Pulver wird als eine Ringcombination aufgefaſst:



---

[1]) Arch. Pharm. 237, 121. — [2]) G. Denigès, Compt. rend. 128, 429. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 758.

Physiologische Chemie.

Von

F. Röhmann.

Wenn wir unseren Bericht auch diesmal mit der Chemie der Eiweifsstoffe beginnen, so haben wir zunächst einige Arbeiten zu erwähnen, welche eine Verbesserung der Hofmeister'schen Methode zur Darstellung krystallinischer Eiweifsstoffe bezwecken. Nach F. Gowland Hopkins und S. N. Pinkus[1]) ist es zweckmäfsig, die Flüssigkeit, aus der das Eiweifs gewonnen werden soll, sei es nun Eiereiweifs oder Serumeiweifs, vor dem Fällen mit Ammoniumsulfat anzusäuern. Hopkins empfiehlt Essigsäure, Thomas B. Osborne[2]) Salzsäure. Auch Hans Th. Krieger[3]) erhielt bei Anwendung saurer Sulfatlösung speciell bei Untersuchung des Blutserums Krystallisation von Albumin in Fällen, wo sie bei Verwendung neutraler Lösungen ausblieb. Dieser Säurezusatz könnte den doppelten Zweck haben, die Abscheidung gewisser Eiweifsstoffe, die neben dem zu krystallisirenden in der Lösung enthalten sind, zu erleichtern, oder den zu krystallisirenden selbst aus einer Alkaliverbindung in Freiheit zu setzen. Auf letzteres deutet vielleicht die Angabe von Osborne[4]), dafs Albumin und andere Eiweifskörper gegenüber Phenolphtaleïn sauer reagiren, während sie sich Lakmoid oder Tropäolin gegenüber alkalisch verhalten. Auf einer Bindung von Alkali beruht es wohl auch, dafs nach Emil Marcus[5]) nur ein Theil des Serumglobulins sich durch Dialyse ausfällen läfst, der gröfsere Theil aber gelöst bleibt und erst durch Magnesiumsulfat oder halb gesättigte Ammoniumsulfatlösung gefällt wird.

Nach den krystallographischen Untersuchungen von Arthur Wichmann[6]) sind die verschiedenen krystallisirbaren Albumine,

---

[1]) Chem. Centralbl. 1898, 2, 436. — [2]) Ibid. 1899, 2, 342. — [3]) Ueber die Darstellung krystallinischer, thierischer Eiweifsstoffe. Inaug.-Diss. Strafsburg 1899. — [4]) Chem. Centralbl. 1899, 2, 342. — [5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 28, 559 (1899). — [6]) Ibid. 27, 575 (1899).

wenn auch nicht geradezu identisch, so doch jedenfalls unter einander isomorph.

Bisher ist das Ammoniumsulfat das einzige Salz, durch welches sich Eiweifskörper in Krystallform aussalzen lassen. Für die Beurtheilung der Krystalle selbst wäre es nicht ohne Interesse, zu wissen, worauf diese Fähigkeit des Ammoniumsulfates beruht. Dafs hierbei voraussichtlich verschiedene Momente in Betracht kommen, zeigen die interessanten Untersuchungen von Pauli[1]). Nach diesen sind Zustandsänderungen colloidaler Körper abhängig theils von den Eigenschaften des colloidalen Körpers selbst, theils von dem Dissociationsgrade der krystallisirenden Substanzen, die sich neben dem colloidalen Stoffe in Lösung befinden. Die Fällung von Eiweifs und Gelatine durch Salze ist eine additive Ionenwirkung.

Auch der Einflufs, welchen die verschiedenen Salze auf die Gerinnungstemperatur der Eiweifsstoffe zeigen, ist nach Pauli eine von einander unabhängige Wirkung des Metall- und Säureions. Unter gewissen Bedingungen scheint eine Anlagerung der Ionen an das Eiweifsmolekül stattzufinden.

Bekanntlich wurde zuerst von Kossel aus dem Stroma der rothen Blutkörperchen von Gänsen ein eigenartiger Eiweifskörper mittelst verdünnter Salzsäure extrahirt, den er als Histon bezeichnete. Einen ähnlichen Eiweifskörper erhielt Kossel's Schüler Lilienfeld aus der Thymusdrüse, in welcher sich nach A. Fleroff[2]) neben dem eigentlichen Histon noch ein von diesem verschiedenes Parahiston finden soll. Ein Histon ist ferner das von Fr. N. Schulz[3]) durch Zersetzung des Oxyhämoglobins gewonnene Globin und die von Miescher aus unreifem Salmsperma erhaltene Albuminose. Einen der letzteren sehr ähnlichen Körper, das „Scombron", stellte Ivar Bang[4]) im Laboratorium Hammarsten's aus unreifem Macrelensperma dar. Das Scombron enthält 49,86 Proc. C, 7,23 Proc. H, 19,79 Proc. N, 0,79 Proc. S. Es ist der stickstoffreichste der bisher bekannten Eiweifsstoffe. Nach den Beobachtungen Bang's sind die Histone dadurch charakterisirt, dafs sie in neutraler Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak gefällt werden. Dieser Niederschlag wird bei Gegenwart eines Ammoniaksalzes sehr bald im Ueberschufs unlöslich. Sie werden ferner durch Salpetersäure niedergeschlagen; der Niederschlag löst sich beim Erhitzen und erscheint beim Erkalten wieder. Sie fallen beim Kochen der salzhaltigen Lösung. Besonders wichtig ist, dafs sie aus den neutralen Lösungen durch die

---

[1]) Arch. f. d. ges. Physiol. 78, 315 (1899). — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 28, 307 (1899). — [3]) Vergl. Jahrb. 8, 240 (1898). — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 27, 463 (1899).

Alkaloidreagentien gefällt werden. Sie besitzen endlich die Eigenschaft, Eiweifs zu fällen.

Hierin gleichen sie den Nucleïnen. Sie ähneln diesen auch insofern, als beide bereits Eiweifsverbindungen sind, das Nucleïn nach Kossel eine Verbindung der Nucleïnsäure — eine neue Methode zur Darstellung derselben aus der Kalbsthymus beschreibt Albert Neumann[1]) — mit Eiweifs, das Histon eine Verbindung von Eiweifs mit Protamin. Ein Unterschied besteht aber möglicher Weise darin, dafs die Nucleïne Verbindungen einer Säure mit einem basischen Eiweifskörper, die Histone Verbindungen eines sauren Eiweifskörpers mit einer Base sind, in ersteren überwiegt der Charakter der Säuren, in letzteren der der Base.

Während also im unreifen Sperma das Protamin noch in einer engen Verbindung mit Eiweifs enthalten ist, findet sich im reifen Sperma freies Protamin, wie dies von Miescher zuerst für das Sperma des Lachses gezeigt wurde[2]).

Das Protamin des Macrelenspermas „Scombrin“ wird von Kurajeff[3]) dargestellt und beschrieben. Das Sulfat hat die Formel $C_{30}H_{60}N_{16}O_6 . 2H_2SO_4$. Es giebt eine starke Biuretreaction, es fehlen ihm ebenso wie dem Histon die Kohlehydratgruppen, welche die Molisch'sche Reaction bedingen, sowie die aromatischen Gruppen, von denen die Millon'sche Reaction abhängt.

Von dem Scombrin und anderen Protaminen erheblich abweichende Eigenschaften zeigt das „Cyklopterin“, welches N. Morkowin[4]) aus dem Sperma des Seehasen Cyclopterus lumpus darstellte.

Die Untersuchungen über den jodhaltigen Eiweifskörper der Schilddrüse bringen noch immer keine Klarheit darüber, ob das Jod in einer Beziehung zur specifischen Function dieser Drüse steht. Wenn die Angaben von Roos[5]) richtig sind, dafs die Schilddrüse der Fleischfresser kein Jod enthält, so würde letzteres nur ein zufälliger Bestandtheil der Schilddrüse sein, der, weit verbreitet, wie er in der Natur ist — von den Tiefen des Meeres (Armand Gautier)[6]) bis zu den Höhen der Alpen —, mit der Nahrung in den Organismus gelangt und in der Drüse durch besondere Eigenschaften ihrer Eiweifskörper in organischer Bindung fixirt wird, ohne nothwendig in Beziehung zu ihrer Function zu treten. Auch der Umstand, dafs nach Roos bei einem Vergleiche der Extracte verschiedener Drüsen die jodreicheren einen stärkeren Einflufs auf den Stoffwechsel und auf Kröpfe aus-

---

[1]) Arch. f. Physiol. 1899, Suppl. 552. — [2]) Vergl. Jahrb. 6, 215 (1896). — [3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 26, 524 (1899). — [4]) Ibid. 28, 313 (1899). — [5]) Ibid. 28, 40 (1899). — [6]) Chem. Centralbl. 1899, 1, 1233; 1900, 1, 44.

üben, spricht noch nicht unbedingt für eine Bedeutung des Jods. Das Jod könnte nur gewissermafsen der Indicator für die Menge der wirksamen Eiweifskörper sein. Indirect hätte das Jod eine Bedeutung für die Function, wenn sich zeigen liefse, dafs durch Darreichung desselben die Production wirksamer Substanz gesteigert würde. Roos bringt leider nur einen Versuch, der für eine solche Annahme spricht, eine Annahme, welche der Hypothese Blum's[1]) von der entgiftenden Wirkung des Jods gerade entgegengesetzt ist.

Nach Ad. Oswald[2]) würden in der Schilddrüse des Schweines nur zwei Eiweifskörper enthalten sein, das jodhaltige Thyreoglobulin und ein jodfreies Nucleoproteïd. Ersteres scheidet sich ab, wenn man die Extracte der Schilddrüsen mit dem gleichen Volumen gesättigter Ammoniumsulfatlösung versetzt, letzteres aus dem Filtrat des so erzeugten Niederschlages beim Sättigen mit Ammoniumsulfat. Das Thyreoglobulin enthält 52,2 Proc. C, 6,8 Proc. H, 16,6 Proc. N, 1,57 Proc. J, 1,8 Proc. S. Es hat denselben Einflufs auf den Stoffwechsel wie die ganze Schilddrüse. Durch Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure wurde aus ihm ein Jodothyrin von 14,29 bezw. 14,48 Proc. Jod erhalten.

Künstlich wurden jodhaltige Eiweifskörper im Anschlufs an frühere Versuche[3]) dargestellt und näher untersucht von F. Blum[4]) und D. Kurajeff[5]). Ersterer zeigte, dafs die Menge Jod, welche von verschiedenen Eiweifskörpern unter gleichen Bedingungen der Jodirung aufgenommen wird, eine verschiedene ist, er bezeichnet dieselbe als Jodzahl der Eiweifskörper. Letzterer jodirte krystallisirtes Serumalbumin und Eieralbumin. Er stellt für die Jodsubstanz des Serumalbumins die Formel $C_{450}H_{693}J_{11}N_{116}S_4O_{132}$ auf, während dem Serumalbumin selbst die Formel $C_{447}H_{719}N_{116}S_6O_{139}$ zugeschrieben wird. Das Molekulargewicht des krystallisirten Serumalbumins wäre hiernach 10100 bis 10200. Bei der Jodirung erfolgt Abgabe von Schwefel und wahrscheinlich auch von Wasser. Die Formel des jodirten Serumalbumins steht der des jodirten Eiereiweifses sehr nahe. Das Halogen tritt nach W. Vaubel[6]) wahrscheinlich in Orthostellung zur Hydroxylgruppe des Tyrosinkernes.

Durch eine Reihe von Arbeiten, welche in Hofmeister's Laboratorium ausgeführt wurden, erfahren unsere Kenntnisse von den Producten, welche bei der peptischen Spaltung der Eiweifskörper entstehen, eine wesentliche Bereicherung. Zunz[7])

[1]) Arch. f. die ges. Physiol. 77, 70 (1899). — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 27, 14 (1899). — [3]) Vergl. Jahrb. 7, 205 (1897). — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 28, 288 (1899). — [5]) Ibid. 26, 462 (1899). — [6]) Chem.-Ztg. 23, 82. — [7]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 27, 219 u. 28, 132 (1899).

zeigt, dafs man bei der fractionirten Fällung mit dem von K. Baumann und A. Bömer[1]) empfohlenen Zinksulfat dieselben Producte erhält, wie mit dem bisher angewandten Ammoniumsulfat. Die Fällungsgrenzen sind bei Untersuchung der Verdauungsproducte verschiedener Eiweifskörper nicht wesentlich verschieden, es ergaben sich aber gewisse Unterschiede in Bezug auf die Zeit, innerhalb welcher bei verschiedenen Eiweifskörpern die Verdauungsproducte auftreten und wieder verschwinden. Pick[2]) beschäftigt sich mit der Trennung und Charakterisirung der Protalbumose und Heteroalbumose. Für erstere benutzt er das Verhalten zu Alkohol. Protalbumose ist in 80 proc. Alkohol löslich, Heteroalbumose wird durch 25- bis 30 proc. Alkohol gefällt. Die procentische Zusammensetzung beider ist nicht wesentlich verschieden:

Protalbumose . . . 55,64 Proc. C, 6,80 Proc. H, 17,66 Proc. N, 1,21 Proc. S, 18,69 Proc. O;
Heteroalbumose . . 55,12 Proc. C, 6,61 Proc. H, 17,98 Proc. N, 1,22 Proc. S, 19,07 Proc. O.

Der gesammte Schwefel läfst sich aus beiden als solcher abspalten, beide geben weder die Adamkiewicz'sche noch die Molisch'sche Reaction. Der Unterschied der Prot- und Heteroalbumose zeigt sich — abgesehen von der erwähnten verschiedenen Löslichkeit in Alkohol und der, mit den Angaben Kühne's übereinstimmenden, verschiedenen Löslichkeit in Wasser — in folgenden Zahlen: Es enthalten

	Amidstickstoff	Diaminostickstoff	Monoaminostickstoff[3])
	in Procenten des Gesammtstickstoffs		
Protalbumose	7,14	25,42	68,13
Heteroalbumose . . .	6,45	38,93	57,40

Protalbumose liefert beim Kochen mit Salzsäure reichlich Tyrosin, geringe Mengen Leucin, kein Glycocoll, beim Schmelzen mit Kali entsteht intensiver Geruch nach Indol und Skatol. Aus Heteroalbumose bilden sich beim Kochen mit Salzsäure: grofse Mengen Leucin, nur sehr wenig Tyrosin, aber eine andere aromatische Substanz, aufserdem nach Versuchen von Spiro Glycocoll beim Schmelzen mit Kali kein Indol und Skatol, aber flüchtige Fettsäuren. Die Protalbumose steht also den eigentlichen Eiweifskörpern, Heteroalbumose den leimartigen Stoffen näher.

Dieselben Albumosen und Peptone wie durch Pepsinsalzsäure entstehen nach Franz Goldschmidt[4]) auch bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf Eiweifs, nur erfolgt die Spaltung durch das Ferment schneller. Dagegen führt die Säurewirkung leicht zu tiefer greifenden Zersetzungen.

---

[1]) Dieses Jahrb. 8, 242 (1898). — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 28, 219 (1899). — [3]) Vergl. S. 215. — [4]) Ueber die Einwirkung von Säuren auf Eiweifsstoffe. Inaug.-Diss. Strafsburg 1898.

Walter Hausmann[1]) kochte Eiweifskörper mit concentrirter Salzsäure und bestimmte in dem Reactionsproducte erstens die Menge Stickstoff, welche im Ammoniak durch Destillation mit MgO ausgetrieben (Amidstickstoff), zweitens die Menge des Stickstoffs, der in den durch Phosphorwolframsäure fällbaren Substanzen enthalten ist (Diaminostickstoff) und drittens die Menge des weder in Ammoniak noch in den durch Phosphorwolframsäure fällbaren Substanzen enthaltenen Stickstoffs (Monoaminostickstoff).

Es enthielten von 100 Theilen Gesammtstickstoff:

	Amid-stickstoff	Diamino-stickstoff	Monoamino-stickstoff
Krystall. Eieralb. . .	8,53	21,33	67,80
„ Serumalb. .	6,34	—	—
Bromglobulin . . .	8,90	24,95	68,20
Caseïn	13,37	11,71	75,98
Leim	1,61	35,83	62,56

Von Monoaminosäure sind seit lange als Spaltungsproducte des Eiweifses bekannt das Tyrosin — die Mengen, welche sich von diesem bei der Spaltung verschiedener Eiweifskörper bilden, bestimmt Felix Reach[2]) —, ferner Leucin, sowie die Phenylamidoessigsäure, zu diesen kommt nach den Versuchen von Karl Spiro[3]) das Glycocoll. Die Mengen des letzteren sind aber nur recht gering. Mehr davon erhielt G. Wetzel[4]) neben Leucin und Tyrosin bei der Zersetzung von Conchiolin, das aus den Schalen der Miesmuschel gewonnen worden war. Asparaginsäure und Glutaminsäure fand Fr. Kutscher[5]) neuerdings unter den Spaltungsproducten des Caseïns und in dem sogenannten Antipepton.

Durch Phosphorwolframsäure fällbar sind Arginin, Lysin, Histidin, Thymin. Die Angaben von E. Schulze und E. Winterstein[6]) über die Constitution des Arginins werden bestätigt durch die von denselben Forschern[7]) ausgeführte Synthese des Arginins aus Ornithin (Diamidovaleriansäure) und Cyanamid. Die Eigenschaften des Arginins wurden von Wl. Gulewitsch[8]) an einem Präparate studirt, das aus den Producten gewonnen wurde, welche beim Kochen des Testikels von Häringen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen.

Das Lysin ist nach A. Ellinger[9]) eine Diamidocapronsäure, in welcher den beiden Amidogruppen die α- und ε-Stellung zukommt. Es liefert bei der Fäulnifs unter Luftabschlufs Penta-

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 27, 95 (1899). — [2]) Virchow's Arch. 158, 288 (1899). — [3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 28, 174 (1899). — [4]) Centralbl. f. Physiol. 1899. — [5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 28, 123 und 88 (1899). — [6]) Dieses Jahrb. 8, 245 (1898). — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3191 (1899). — [8]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 27, 178 (1899). — [9]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3542 (1899).

methylendiamin analog wie das Ornithin[1]) Tetramethylendiamin. Die Methode zur Darstellung und zum Nachweis des Lysins wurde von A. Kossel[2]) verbessert.

Ueber die Eigenschaften des Histidins machen A. Kossel und Fr. Kutscher[3]) weitere Mittheilungen.

Alle drei Basen erhielten E. Schulze und E. Winterstein[4]) bei der Zersetzung der aus Coniferensamen dargestellten Proteïnsubstanzen. Nach Susuki[5]) ist aber in den Coniferensamen das Arginin zum Theil präformirt und befindet sich mit den Eiweifsstoffen nur in einer lockeren, esterartigen Verbindung. Es ist dies nicht unwahrscheinlich, da E. Schulze[6]) selbst aus dem Wasserextract von 560 g lufttrockenen Cotyledonen der etiolirten Keimlinge von Lupinus luteus 45 g Argininnitrat, 2,5 g Histidinchlorid und 1 g Lysinpikrat erhielt. Während hier die Basen bei der Keimung aus dem Eiweifs durch Spaltung entstehen, können sie sich nach Susuki, besonders auch das Arginin, in den Pflanzen, speciell in gewissen Coniferen, synthetisch aus Ammoniak bilden unter Bedingungen, unter denen in anderen Pflanzen Asparagin auftritt. Hier sind also die Basen die ersten Bausteine für die Bildung von Eiweifs, während sie nach A. Kossel[7]) auch constante Spaltungsproducte gerade der einfachsten Eiweifsstoffe sind. So liefert[8]) von den Protaminen bei der Spaltung mit Säuren das Sturin alle drei Basen, Clupein und Scombrin nur Arginin, ersteres übrigens auch Amidovaleriansäure.

Thymin wurde von Wl. Gulewitsch[9]) neben Arginin und Histidin beim Kochen der Häringstestikel mit verdünnter Schwefelsäure erhalten; es war identisch mit dem früher von A. Kossel aus Thymusdrüsen und Störsperma gewonnenen.

Dieselben Basen entstehen nach D. Lawrow[10]) bei der Spaltung des Histons aus Thymusdrüse und sind nach Fr. Kutscher[11]) neben den erwähnten Amidosäuren Bestandtheile des Antipeptons.

Aufser den bisher erwähnten Producten entstehen aber bei der Eiweifsspaltung sicherlich noch eine Anzahl bisher unbekannter Stoffe. So wissen wir z. B. immer noch nicht, in welchen Verbindungen der Schwefel des Eiweifses abgespalten wird. Man vermuthet, dafs es eine Substanz ist, aus welcher unter gewissen Bedingungen Cystin entsteht. Eine Stütze findet diese Ansicht durch die Entdeckung von K. A. H. Mörner[12]), welcher fand, dafs aus Horn-

---

[1]) Dieses Jahrb. 8, 245 (1898). — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 26, 586 (1899). — [3]) Ibid. 28, 382 (1899). — [4]) Ibid. 28, 459 (1899). — [5]) Chem. Centralbl. 1899, 2, 558. — [6]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 28, 465 (1899). — [7]) Dieses Jahrb. 7, 204 (1897). — [8]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 26, 588 (1899). — [9]) Ibid. 27, 292 (1899). — [10]) Ibid. 28, 388 (1899). — [11]) a. a. O. — [12]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 28, 595 (1899).

substanz, wenn dieselbe mit 25 proc. Salzsäure 1 bis 2 Wochen auf stehendem Wasserbade erhitzt wird, nicht weniger als $4^1/_2$ Proc. der trockenen Substanz an Cystin sich bilden. Dasselbe erwies sich als identisch mit dem aus Harn und Harnsteinen gewonnenen Cystin.

Bei der Zersetzung des Eiweifses mit Mineralsäuren scheidet sich ferner stets ein dunkel gefärbter, unlöslicher Antheil ab, der als Melanin bezeichnet wird. Die Zusammensetzung desselben ändert sich, wie die Versuche von R. A. Chittenden und Alice H. Albro[1]) zeigen, je nach der Dauer der Säurewirkung und ist bei verschiedenen Eiweifsstoffen verschieden. Man hat diese Melanine auch in Beziehung gebracht zum schwarzen Pigment der Augenhäute, welches nach H. Landolt[2]) vermuthlich nicht, wie man zeitweise glaubte, vom rothen Blutfarbstoffe abstammt.

Bei der Eiweifsfäulnifs fand E. Salkowski[3]) Skatolessigsäure, wo er in früheren Versuchen Skatolcarbonsäure gefunden hatte. Dieselbe stimmt überein mit der zuerst von Nencki entdeckten Skatolessigsäure, welche sich bei der Zersetzung des Eiweifses durch den Rauschbrandbacillus u. a. bildet.

Einen Ueberblick über den augenblicklichen Stand der Frage nach der Zuckerbildung aus Eiweifs giebt Ferd. Blumenthal[4]).

Derselbe erhielt gemeinsam mit Paul Meyer[5]) beim Kochen von Hühnereiweifs mit Salzsäure und Einwirkung von Phenylhydrazin das linksdrehende Osazon einer Hexose neben anderen Osazonen. Er nimmt an, dafs das Eiweifs mit Hexosen glycosidartig gebunden ist.

Aus solchen Verbindungen kann aber nicht aller Zucker, der sich im Organismus aus Eiweifs bildet, entstehen. Wie die Berechnungen von Friedr. Müller und John Seemann[6]) zeigen, reicht der Kohlenstoff, welcher in den stickstofffreien Spaltungsproducten des Eiweifses enthalten ist, nicht aus, um den Zucker zu liefern, der bei gewissen Formen des Diabetes unzweifelhaft aus Eiweifs entsteht. Auf Grund ähnlicher Erwägungen kommt Emil Rosenqvist[7]) zur Annahme einer Bildung von Zucker aus Fett im Organismus.

Friedr. Müller und John Seemann weisen auch auf die Thatsachen[8]) hin, nach welchen bei der Spaltung des Eiweifses stickstoffhaltige Kohlehydratradicale, speciell Glycosamin, ent-

---

[1]) Amer. Journ. of Physiol. 2, Nr. 3 (1899). — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 28, 192 (1899). — [3]) Ibid. 27, 302 (1899). — [4]) D. med. Wochenschr. 1899, Nr. 49 u. 50. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 274 (1899). — [6]) Deutsch. med. Wochenschr. 1899, Nr. 13. — [7]) Chem. Centralbl. 1899, 2, 451. — [8]) Dieses Jahrb. 8, 243 (1898).

stehen, was unter anderem auch von Sigmund Fränkel[1]) bestätigt wird. Derselbe behandelte ovomucoidfreies, coagulirtes Hühnereiweifs mit Barythydrat und erhielt ein rechtsdrehendes, nicht reducirendes, stickstoffhaltiges Product „Albamin", das beim Kochen mit Säuren eine reducirende Substanz lieferte. Von dieser wurde das Osazon dargestellt und ein Benzoylderivat, welches denselben Schmelzpunkt wie Tetrabenzoylglycosamin zeigte. Das Albamin entsteht auch bei der Pepsin- und Trypsinverdauung.

Aus den Producten, welche bei der Spaltung des Eiweifses aufserhalb des Organismus entstehen, lassen sich aber nur mit gröfster Vorsicht Schlüsse auf die Vorgänge im Stoffwechsel der lebenden Zellen machen. So könnte man gegen eine Entstehung von Glycosamin aus Eiweifs im Organismus die Beobachtung von Edmund Fabian[2]) anführen, nach welcher Glycosamin sowohl nach Darreichung mit der Nahrung, wie nach Einspritzung unter die Haut zum grofsen Theil unverändert durch den Harn ausgeschieden wurde. Auf die Glycogenbildung hatte dasselbe ebenfalls keinen Einflufs.

Dagegen fand Rudolf Cohn[3]) bei Kaninchen eine geringe Zunahme der Bildung von Glycogen in der Leber nach Fütterung von Leucin, die er im Sinne einer Bildung von Zucker aus diesem Spaltungsproducte des Eiweifses verwerthet.

Dafs sich auch bei vollkommener Entziehung der Nahrung Glycogen, also Zucker, im Organismus bildet, ist vor längerer Zeit von Carl Voit angegeben worden. Er fand während des Winterschlafes von Murmelthieren eine Zunahme des Glycogens in der Leber und erklärte dieselbe durch eine Entstehung aus Eiweifs oder Fett. Die Richtigkeit der Beobachtung wird von E. Pflüger[4]) bestritten. Pflüger bediente sich zur Bestimmung des Glycogens der Methode von Brücke-Külz, deren Fehler er durch eingehende Untersuchungen feststellt und zu vermeiden sucht.

Ebenfalls in Beziehung zur Frage der Zuckerbildung aus Eiweifs stehen die Untersuchungen über die Bildung von gepaarten Glucuronsäuren im Organismus. Eine o-Oxychinolinglucuronsäure fand Carl Brahm[5]) nach Fütterung von Chinosol, einem Gemenge von o-Oxychinolinsulfat und Kaliumsulfat. Die Entstehung solcher gepaarten Glucuronsäuren hatte Emil Fischer[6]) durch die Annahme zu erklären gesucht, dafs die betreffende eingeführte Substanz eine Verbindung mit dem im Stoffwechsel entstandenen Traubenzucker eingeht, bei welcher die Aldehydgruppe festgelegt wird, und dafs erst dann die Oxydation zur Glucuron-

---

[1]) Chem. Centralbl. 1899, **1**, 695. — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **27**, 167 (1899). — [3]) Ibid. **28**, 211 (1899). — [4]) Arch. f. d. ges. Physiol. **76** (1899). — [5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **28**, 439 (1899). — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 522.

säure erfolge. Zur Prüfung dieser Hypothese fütterte Carl Brahm β-Methylglucosid, dasselbe wurde aber nicht zu Glucuronsäure oxydirt, sondern zum Theil unverändert durch den Harn ausgeschieden.

Glucuronsäuren können gelegentlich im Harn den Nachweis von Pentosen erschweren. Bei Anwesenheit derselben, ebenso wie bei gleichzeitigem Vorhandensein von Traubenzucker, empfiehlt sich nach E. Salkowski[1]) die Reaction mit Salzsäure und Orcin mehr als die mit Phloroglucin. Neben gepaarten Glucuronsäuren fand Paul Mayer[2]) im Harn eines Morphinisten Acetessigsäure und Aceton.

Auch von diesen Körpern, ebenso wie von der β-Oxybuttersäure, die häufig gemeinsam mit ihnen in dem Harn bei schwerem Diabetes mellitus vorkommt, nahm man lange Zeit an, dafs sie im Organismus aus Eiweifs entstehen. Die Richtigkeit dieser Annahme wird neuerdings bestritten. Nach Waldvogel[3]) und Anderen[4]) bildet sich das Aceton aus Fett, während Adolf Magnus-Levy[5]) auf die Möglichkeit einer synthetischen Entstehung der β-Oxybuttersäure hinweist.

Die Mengen dieser und vielleicht auch anderer Säuren, welche sich beim Diabetes bilden können, sind sehr erheblich, sie werden zum Theil als Ammoniaksalze, zum Theil, wie die Versuche von Dietrich Gerhardt und Wilhelm Schlesinger[6]) zeigen, an Kalk und auch Magnesium gebunden durch den Harn ausgeschieden. Von dem Aceton verläfst nur ein Theil den Organismus durch den Harn, ein anderer verläfst ihn durch die Lungen. Die Mengen des letzteren wurden von Fritz Voit[7]) beim Hunde bestimmt. Er fand im Gegensatz zu anderen Beobachtungen, dafs — wenigstens beim Hunde — sich die Acetonausscheidung durch Darreichung von Kohlehydraten nicht herabdrücken läfst.

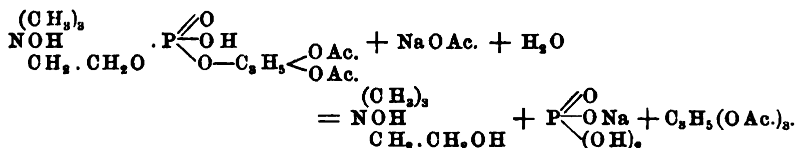
Mit den Methoden zum Nachweise und zur Bestimmung des Acetons und der Acetessigsäure beschäftigen sich V. Arnold[8]) und Carl Oppenheimer[9]).

Die Bildung von Fett aus Eiweifs sucht Max Cremer[10]) durch einen neuen Stoffwechselversuch an der Katze zu beweisen. Diesen Versuch unterzieht E. Pflüger[11]) einer Kritik. In Gemeinschaft mit J. Athanasiu[12]) zeigt E. Pflüger aufserdem, dafs auch bei Phosphorvergiftung keine Fettbildung auf Kosten von Eiweifs erfolgt.

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 27, 507 (1899). — [2]) Chem. Centralbl. 1899, 2, 450. — [3]) Ibid. 1899, 2, 396. — [4]) Dieses Jahrb. 7, 216 (1897). — [5]) Arch. f. exp. Path. 42, 149 (1899). — [6]) Ibid. 42, 83 (1899). — [7]) D. Arch. f. klin. Med. 46 (1899). — [8]) Chem. Centralbl. 1899, 2, 146. — [9]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 986 (1899). — [10]) Zeitschr. f. Biologie 38, 309 (1899). — [11]) Arch. f. d. ges. Physiol. 77, 521 (1899). — [12]) Ibid. 74, 561 (1899).

Nach Otto Frank[1]) wird der Aethylester der Stearinsäure zu 13 Proc., der der Palmitinsäure zu 83 Proc. im Darme ausgenutzt. Diese Ester werden aber nicht als solche resorbirt, sie gehen vielmehr als Triglyceride in den Chylus über. Frank hält es für möglich, dafs die Bildung des Neutralfettes nach vorheriger Verseifung des Esters unter Mitwirkung des Lecithins nach folgender Gleichung stattfindet:



G. Zuelzer[2]) versuchte das Lecithin vom Protagon und ähnlichen Substanzen des Gehirns und Eigelbs zu trennen.

A. Noll[3]) arbeitete eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Protagons in der Nervensubstanz aus.

Wl. Gulewitsch[4]) zeigte, dafs frisches Ochsenhirn kein Neurin, aber Cholin enthält.

Im stagnirenden Darminhalt fand Beathie Nesbitt[5]) nach Fütterung von Gelbei Cholin, daneben Neurin und anscheinend auch andere Basen.

Ester des Cholesterins fand Ernest W. Brown[6]) nach der Methode Hürthle's[7]) auch im Blutserum von Vögeln, die rothen Blutkörperchen derselben enthielten freies Cholesterin.

Martin Thiemich[8]) giebt eine Zusammenstellung über die Veränderungen, welche die Frauenmilch unter physiologischen und pathologischen Zuständen erleidet. Derselbe beobachtete, dafs auch beim Menschen die Fette der Nahrung in die Milch übergehen. Nach Genufs von Leinöl stieg und nach Genufs von Cocusfett sank bei Ammen das Jodbindungsvermögen des Fettes ihrer Milch.

Auch Jodfette werden beim Hunde, wie Wilhelm Caspari[9]) im Anschlufs an die Versuche von Winternitz fand, in sehr erheblicher Menge von der Milchdrüse aus dem Blute aufgenommen und durch die Milch ausgeschieden.

Die Versuche von Fr. Pröscher[10]) über die Beziehungen der Wachsthumsgeschwindigkeit des Säuglings zur Zusammensetzung

---

[1]) Zeitschr. f. Biologie 36, 568 (1898). — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 27, 255 (1899). — [3]) Ibid. 27, 370 (1899). — [4]) Ibid. 27, 50 (1899). — [5]) The Journ. of exp. Med. 4 (1899). — [6]) Amer. Journ. of Physiol. 2, Nr. 3, (1899). — [7]) Vergl. dieses Jahrb. 6, 219 (1896). — [8]) Monatsh. f. Geburtshülfe und Gynäkologie 9 (1899). — [9]) Arch. f. Physiol., Suppl. 1899. — [10]) Dieses Jahrb. 7, 218.

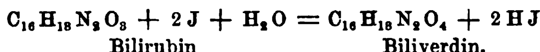
der Milch wurden für eine Reihe verschiedener Thiere von Emil Abderhalden[1]) im Laboratorium Bunge's fortgeführt.

Erich Harnack[2]) untersuchte die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf den Blutfarbstoff. Bei Abwesenheit von Sauerstoff und Kohlensäure entsteht ein Sulfhämoglobin, das durch einen charakteristischen Streifen im Spectrum ausgezeichnet ist. Durch verdünnte Säuren wird es in Schwefelwasserstoff und Acidhämoglobin gespalten. Letzteres zersetzt sich leicht weiter unter Bildung von Hämatin. Kommt der Schwefelwasserstoff aber bei Gegenwart von Sauerstoff mit dem Hämoglobin zusammen, so entstehen sofort Zersetzungsproducte des Blutfarbstoffs.

P. Cazeneuve und P. Breteau[3]) stellten Hämatin aus dem durch Natriumsulfat coagulirten Blute verschiedener Thiere dar, indem sie das Coagulum mit oxalsäurehaltigem Alkohol extrahirten und das Hämatin mit Ammoniak fällten. Sie erhielten Präparate verschiedener Zusammensetzung, aus der sie auf Verschiedenheiten des Hämatins bei verschiedenen Thieren schliefsen.

William Küster[4]) setzte seine Untersuchungen über den Blut- und Gallenfarbstoff fort. Er fand, dafs bei der Oxydation von Hämatin und Hämatoporphyrin nicht, wie er früher[5]) angegeben hatte, eine Säure $C_8H_{10}O_5$, sondern eine der Biliverdinsäure entsprechende „zweibasische Hämatinsäure" $C_8H_9NO_4$ entsteht. Ebenso wie jene geht diese beim Erwärmen mit Natronlauge unter Abspaltung von Ammoniak in die Säure $C_8H_8O_5$ über und diese bei der Reduction mit Jodwasserstoff in eine gegen Kaliumpermanganat beständige Säure $C_8H_{12}O_6$.

Adolf Jolles[7]) oxydirt das Bilirubin zu Biliverdin mittelst Hübl'scher Jodlösung:



$$\underset{\text{Bilirubin}}{C_{16}H_{18}N_2O_3} + 2\,J + H_2O = \underset{\text{Biliverdin.}}{C_{16}H_{18}N_2O_4} + 2\,HJ$$

Er benutzt diese Reaction nicht nur zum qualitativen Nachweise des Gallenfarbstoffes, sondern gründet auf dieselbe eine quantitative Methode, indem er die bei der Oxydation verbrauchte Jodmenge durch Titration mit Thiosulfat bestimmt.

Olof Hammarsten[8]) modificirt die Huppert'sche Gallenfarbstoffprobe, indem er nicht mit schwefelsäurehaltigem Alkohol kocht, sondern mit einem Alkohol, der ein bestimmtes Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure enthält. Es lassen sich mit der-

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 26, 487, 498; 27, 356, 408 (1899). — [2]) Ibid. 558 (1899). — [3]) Chem. Centralbl. 1899, 1, 890. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 677 (1899); Zeitschr. f. physiol. Chem. 28, 1 u. 34 (1899). — [5]) Dieses Jahrb. 6, 220 (1896). — [6]) Ibid. 7, 218 (1897). — [7]) Arch. f. d. ges. Physiol. 75, 446 (1899) und Zeitschr. f. physiol. Chem. 27, 83 (1899). — [8]) Skandin. Arch. f. Physiol. 9, 313 (1899).

selben· ein Hundertstel Milligramm **Bilirubin** in 10 ccm Harn nachweisen.

Durch Oxydation mit **Kaliumpermanganat** in alkalischer Lösung erhielt **Lassar-Cohn**[1]) aus der **Biliansäure**, einem Oxydationsproduct der **Cholalsäure**, die **Ciliansäure**, $C_{20}H_{30}O_{11}$ bezw. $C_{20}H_{28}O_9$.

Neben den rothen Blutkörperchen kreisen im Blute noch andere, farblose Elemente, welche, wie alle thierischen und pflanzlichen Zellen, Eisen enthalten, die Leukocyten. Nach **Emil Häusermann**[2]) kann durch Zerfall derselben eine geringe Menge Eisen auch in das Blutplasma gelangen. Er fand in 100 g Plasma etwa 1 mg Fe. Gehen **rothe** Blutkörperchen, wie dies bei gewissen Erkrankungen der Fall ist, zu Grunde, so können sich, wie eine Beobachtung von **Willy Anschütz**[3]) zeigt, in den Organen ganz aufserordentliche Mengen von Eisen ablagern. Es fanden sich z. B. in der Leber eines Kranken 7,62 Proc., in den Lymphdrüsen 14,69 Proc., im Pankreas 5 Proc. Fe.

Von vornherein müfste man annehmen, dafs im Blute, sei es in der Blutflüssigkeit, sei es in den farblosen Elementen, auch dasjenige Eisen circulirt, welches zum Ersatze des im Stoffwechsel verbrauchten Eisens diente. Wahrscheinlich wird dasselbe in organischer Bindung aufgenommen, wenngleich die Versuche von **Emil Abderhalden**[4]) endlich anscheinend in einwandfreier Weise zeigen, dafs Eisen auch in anorganischer Form vom Darm aus aufgenommen und den verschiedenen Organen zugeführt werden kann. Bestimmungen des Eisens in der Leber von Wirbellosen und Wirbelthieren theilen **A. Dastre** und **N. Floresco**[5]) mit. Dieselben geben gleichzeitig eine Zusammenstellung ihrer Beobachtungen über die Gallenfarbstoffe[6]). —

Seit langer Zeit sucht man den Ort der **Harnstoffbildung im Organismus** dadurch zu ermitteln, dafs man den Harnstoffgehalt der verschiedenen Organe bestimmt und mit dem des Blutes vergleicht. Eine derartige Untersuchung hat mit verschiedenen Schwierigkeiten zu kämpfen. Erstens ist es nicht leicht, den Harnstoff von den anderen stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Gewebe zu trennen und ohne Verlust zu gewinnen, und zweitens kann man nicht erwarten, den Harnstoff an dem Orte seiner Entstehung zu finden. Er kann in dem Mafse, als er entsteht, von der Lymphe und dem Blute fortgeführt werden. Dies ergiebt sich auch aus den Versuchen von **Bernhard Schöndorff**[7]) und **R. Gottlieb**[8]).

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 683 (1899). — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **26**, 436 (1899). — [3]) Deutsch. Arch. f. klin. Medicin **62**, 411 (1899). — [4]) Zeitschr. f. Biol. **39**, 113 (1899). — [5]) Recherches sur les matières colorantes du foie, Paris 1899. — [6]) Dieses Jahrb. **7**, 218 (1897). — [7]) Arch. f. d. ges. Physiol. **74**, 307 (1899). — [8]) Arch. f. exp. Path. **42**, 238 (1899).

Schöndorff bestimmte den Harnstoff nach einer indirecten Methode. Er fand bei den verschiedenen Organen einschliefslich der Leber denselben Gehalt an Harnstoff wie im Blute. In den Muskeln und Nieren war er etwas geringer. Es gelang ihm auch, entgegen früheren negativen Versuchen Anderer[1]), Harnstoff aus den Muskeln darzustellen.

R. Gottlieb verzichtete auf die indirecte Bestimmung des Harnstoffs, da diese nicht in allen Fällen, besonders nicht in der Leber, zuverlässig ist und arbeitete eine neue directe Methode aus, bei welcher der Harnstoff aus alkoholischer Lösung durch ätherische Oxalsäurelösung gefällt wird. Nach seinen Versuchen ist der Harnstoffgehalt der Leber sogar stets niedriger als der des Blutes. In letzterem nimmt die Menge des Harnstoffs mit der Fleischfütterung zu. Gottlieb berichtigt ferner eine frühere Angabe[2]), indem auch er sich davon überzeugt, dafs bei der Digestion von Leberbrei keine Bildung von Harnstoff stattfindet.

Camerer[3]) und ebenso S. Salaskin und J. Zaleski[4]) zeigen, dafs die Harnstoffbestimmung im Harn nach Mörner-Sjöqvist zu hohe Werthe liefert. Die letzten beiden Autoren versuchen den Fehler durch Abänderung des Verfahrens zu vermeiden.

Emil Wörner[5]) stellt Kreatinin aus Harn und Fleischextract durch Fällen mit Natriumacetat und Quecksilberchlorid dar und beschreibt eine Reihe seiner Eigenschaften.

Die einfache Beziehung zwischen Hypoxanthin, Xanthin und Harnsäure, wie sie durch die Untersuchungen Emil Fischer's festgestellt worden ist, veranlafste W. Spitzer[6]) zu untersuchen, ob es gelingt, durch die Sauerstoff übertragende Wirkung von Organextracten[7]) Hypoxanthin oder Xanthin in Harnsäure überzuführen. Der Versuch fiel positiv aus bei der Anwendung der wässerigen Auszüge der Milz und der Lebern vom Kalbe und Rinde.

Auch aus Adenin und Guanin bildete sich, wenn auch in geringerem Umfange, Harnsäure. Die Gewebsauszüge vermögen also auch die Amido- bezw. Imidogruppe vom Purinkern abzuspalten.

Die Entstehung der Harnsäure aus Hypoxanthin durch Leberbrei vom Rinde wurde unabhängig von Spitzer auch von Hugo Wiener[8]) gefunden. Derselbe beobachtete gleichzeitig — und dasselbe fand auch Martin Jacobi[9]) —, dafs die Lebern von Hunden und Schweinen, sowie die Nieren vom Schwein und Pferd

---

[1]) Dieses Jahrb. 5, 234 (1895). — [2]) Ibid. 5, 234 (1895). — [3]) Zeitschr. f. Biol. 38, 227 (1899). — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 28, 73 (1899). — [5]) Ibid. 27, 1 (1899). — [6]) Arch. f. d. ges. Physiol. 76 (1899). — [7]) Dieses Jahrb. 7, 226 (1897). — [8]) Arch. f. exp. Path. 42, 375 (1899). — [9]) Virchow's Archiv 157, 235 (1899).

Harnsäure zerstören. Ob diese Organe, wie anzunehmen, auch die Fähigkeit besitzen, aus Hypoxanthin Harnsäure zu bilden, läfst sich bisher nicht sagen. Ebenso ist es bisher noch unbekannt, was für Producte bei der Zerstörung der Harnsäure entstehen. Man könnte zunächst im Hinblick auf die Versuche von Minkowski[1]) an die Bildung von Allantoin denken.

Im Organismus des Kaninchens würde sich dasselbe nach Versuchen von Wiener aus der Harnsäure nicht bilden, ebenso wenig wie Hydantoin, Alloxan- und Uroxansäure. Auch die Bildung von Oxalsäure hält Wiener für unwahrscheinlich. Dagegen fand Fritz Voit[2]) nach Fütterung von grofsen Mengen Thymusdrüse mit dem Steigen der Harnsäure[3]) auch eine Zunahme der Oxalsäureausscheidung durch den Harn.

Zur Bestimmung der Oxalsäure im Harn empfiehlt E. Salkowski[4]) die Ausschüttelung mit Aetheralkohol. —

Das Verhalten der methylirten Purinkörper im Organismus war zuerst von Bondzýnski und Gottlieb sowie von Manfredi Albanesi[5]) untersucht worden. Sie hatten nach Fütterung von Theobromin und Caffeïn aus dem Harn Methylxanthin erhalten. Die ersteren Autoren hatten bei der Untersuchung eines Präparates, dessen Herkunft nicht näher angegeben ist, gefunden, dafs das in diesen Fütterungversuchen gewonnene Methylxanthin mit dem Heteroxanthin identisch, also 7-Methylxanthin ist. Neuerdings überzeugte sich Albanese[6]) davon, dafs das nach Fütterung von Caffeïn aus dem Hundeharn dargestellte Methylxanthin nicht 7-, sondern 3-Methylxanthin ist.

Diese Beobachtungen wurden von Martin Krüger[7]) zum Theil in Gemeinschaft mit P. Schmidt durch umfangreichere Versuche ergänzt. Es zeigte sich hierbei ein interessanter Unterschied in dem Verhalten des Kaninchen- und Hundeorganismus. Nach Fütterung von Caffeïn erschienen im Harn des Hundes neben unverändertem Caffeïn alle drei Dimethylxanthine (überwiegend Theophyllin = 1-3-Dimethylxanthin) und 3-Methylxanthin, im Harn des Kaninchens 1-7-Dimethylxanthin (Paraxanthin), 1-Methyl- und 7-Methylxanthin, also dieselben methylirten Xanthine, welche auch im menschlichen Harn gefunden worden sind.

Nach Fütterung von Theobromin (3-7-Dimethylxanthin) enthielt der Harn neben unverändertem Theobromin 3- und 7-Methylxanthin, und zwar beim Hunde mehr von ersterem, beim Kaninchen mehr von letzterem.

---

[1]) Dieses Jahrb. 8, 247 (1899). — [2]) Ges. f. Morph. u. Physiol., München 1899, 1. — [3]) Dieses Jahrb. 5, 238 (1895). — [4]) Centralbl. f. med. Wiss. 37, 257 (1899). — [5]) Dieses Jahrb. 5, 238 (1895); 6, 217 (1896). — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2280 (1899). — [7]) Ibid. 32, 2677, 2818, 3336 (1899).

Nach Fütterung von Paraxanthin geht beim Kaninchen ein kleiner Theil unverändert in den Harn über, neben diesem fand sich auch 1-Methylxanthin. Nach Fütterung von 3-Methylxanthin fand sich im Harn kein Xanthin. Es ist also beim Hunde die 7-, beim Kaninchen die 3-Methylgruppe die beweglichere.

Nach diesen Versuchen mufs man annehmen, dafs beim Menschen die methylirten Purinkörper des Harns von den Basen des Kaffees, Thees oder Cacaos herstammen. Eine Entstehung derselben im Stoffwechsel synthetisch oder aus nicht methylirten Basen ist aber bisher nicht ausgeschlossen. Bemerkenswerth wäre eine Angabe von Johann Okerblom[1]), nach welcher sich 1-Methylxanthin neben anderen Purinkörpern in den Chloroformextracten von Nebennieren des Rindes nach der Digestion bei Bruttemperatur finden soll.

Eyvin Wang[2]) beschreibt eine neue Methode zur Bestimmung der Indoxylschwefelsäure des Harns. Der Harn wird mit dem Obermayer'schen Reagens, d. h. eisenchloridhaltiger Salzsäure, versetzt und mit Chloroform geschüttelt. Der Chloroformrückstand wird nach entsprechender Reinigung von anderen Farbstoffen — Jac. Bouma[3]) hält das für principiell falsch, da auch die braunen und rothen Farbstoffe, welche neben dem Indigo entstehen, Oxydationsproducte des Indoxyls seien — in concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit Permanganat titrirt. Mittelst dieser Methode bestimmte Wang die Indoxylmengen im Harn des Hundes, nachdem ihm mit der Nahrung Indol beigebracht worden war. Er fand, dafs von der gefütterten Menge etwa die Hälfte im Harn als Indoxylschwefelsäure erscheint und dafs neben dieser sich noch andere gepaarte Schwefelsäuren bilden.

Zur Bestimmung des Phenols im Harn empfiehlt Carl Neuberg[4]) die Methode von Kofsler und Penny mit einer Abänderung, die die Anwendung derselben auch bei zuckerhaltigem Harn gestattet.

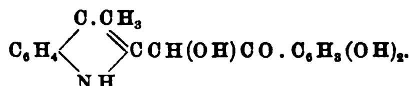
Aehnlich wie die Schilddrüse gehört auch die Nebenniere zu denjenigen Organen, welche, lange Zeit vernachlässigt, neuerdings in hohem Mafse die Aufmerksamkeit auf sich lenken. Bekanntlich haben im Jahre 1894 Schäfer und Olivier und unabhängig davon Cybulski und Scymonowicz gefunden, dafs Extracte der Nebennieren die Fähigkeit besitzen, den Blutdruck ganz aufserordentlich zu steigern. Aufser dieser specifischen Wirkung zeigen die Extracte charakteristische Reactionen — Färbungen mit Eisenchlorid und mit Jodlösung, sowie ein Reductionsvermögen für am-

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 28, 60 (1899). — [2]) Ibid. 27, 135; 28, 557, 576 (1899). — [3]) Ibid. 27, 348 (1899). — [4]) Ibid. 27, 123 (1899).

moniakalische Silberlösung —, welche an die Reactionen des Brenzcatechins erinnern, aber, wie von verschiedenen Seiten gezeigt wurde, nicht auf der Anwesenheit desselben beruhen. Von den Versuchen, welche auf die Isolirung der wirksamen Substanz der Nebenniere gerichtet waren, seien nur die von Otto v. Fürth [1]) erwähnt. Sie führten denselben zu der Annahme, dafs die wirksame Substanz ein hydrirtes Dioxypyridin sei. Gleichzeitig mit v. Fürth beschäftigte sich John J. Abel [2]) mit der Darstellung dieser von ihm „Epinephrin" genannten Substanz. Er erhielt aus den wässerigen Extracten der Nebennieren eine Benzoylverbindung, welche sich durch 1 bis 2 Proc. Schwefelsäure bei 3 bis 5 Atm. Druck zerlegen liefs. Diese Lösung giebt dieselben Reactionen wie der ursprüngliche Drüsenextract. Durch verdünntes Ammoniak liess sich die freie Base ausfällen. Dieselbe veränderte sich aber schnell und büfste ihre Wirksamkeit ein Dagegen liefs sich durch Fällung der schwefelsauren Lösung mit Natriumpikrat ein in hohem Mafse wirksames Pikrat, aus diesem ein Bisulfat, ferner ein Hydrochlorat und Hydrobromat darstellen; aufserdem wurde ein Triacetylepinephrin gewonnen. Diese Verbindungen waren zwar noch nicht völlig rein, sie lieferten aber bei der Analyse Zahlen, welche mit der Annahme übereinstimmten, dafs dem Epinephrin die Formel $C_{17}H_{15}NO_4$ zukommt.

Das Epinephrin giebt mit Alkaloidreagentien charakteristische Färbungen und Fällungen, bei der trockenen Destillation Pyrrol und Amine, beim Schmelzen mit Kalihydrat Skatol. Es gehört also zu den wahren Alkaloiden. Abel stellt vorläufig folgende Formel als eine den Thatsachen einigermafsen entsprechende auf:



Diese Beobachtungen Abel's hätten eine weittragende Bedeutung, indem sie zeigten, dafs für das Leben des Organismus die dauernde Bildung von verhältnifsmäfsig einfachen Stoffen unentbehrlich ist. Wenn man bisher sah, dafs das Thyrojodin einer der Träger der Schilddrüsenfunction ist oder dafs gewisse Bacterienproducte für den Organismus heilsam oder schädlich sind, so war man geneigt, im Allgemeinen an die Wirkung complicirter Eiweifsstoffe zu denken, mit denen sich zu beschäftigen unfruchtbar erscheint, so lange unsere Kenntnisse von den Eiweifskörpern nicht gröfser sind als bisher. Nunmehr wird man doch vielleicht mehr als bisher im Auge zu behalten haben, dafs die Toxalbumine, wie unter Anderen auch gelegentlich M. Nencki angenommen

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 26, 15 (1898). — [2]) Ibid. 28, 318 (1899).

hat, Verbindungen eines einfacheren giftigen Stoffes mit einem Eiweifskörper sind. Sie fordern auch auf zu untersuchen, welches die wirksame Substanz der Ovarien ist, die besonders nach Herausnahme der Eierstöcke, wie die Versuche von A. Loewy und Paul Fr. Richter[1]) zeigen, den gesunkenen Gaswechsel, also die Oxydationsenergie des Organismus sehr erheblich steigert.

Die Art und Weise, wie jene Substanzen wirken, wird mehr die Aufgabe der pharmakologischen als der chemischen Forschung sein.

Anders bei den Fermenten. Wir sehen zwar auch hier Bemühungen, die Fermente rein darzustellen. So suchte W. A. Osborne[2]) das Invertin aus Hefe zu gewinnen; er erhielt nach verschiedenen Methoden Präparate, die frei von Eiweifs, Albumosen und Peptonen waren, aber nach dem Kochen mit Salzsäure sofort Fehling'sche Lösung reducirten. Bei den Fermenten interessirt uns aber bisher weniger die Substanz als die Wirkung. Diese ist eine verhältnifsmäfsig einfache. Zum Theil sind es hydrolytische Spaltungen. Einfach und unserem Verständnifs am leichtesten zugänglich sind Wirkungen wie die des Invertins und der Lactase. Die Bedeutung, welche die letztere für die Resorption des Milchzuckers im Dünndarme hat, zeigt E. Weinland[3]) durch neue Versuche. Derselbe glaubt sich auch von dem Vorkommen der Lactase im Pankreas überzeugt zu haben[4]).

Diesen Fermenten ähnlich sind das Emulsin und seine Verwandten, von denen eines, die Gaultherase, A. W. Beijerinck[5]) in den Wurzeln gewisser Spiräa-Arten fand. Es zerlegt das Glycosid Gaultherin unter Bildung von Methylsalicylat. Andere Spiräa-Arten enthalten auch noch Spiränin, aus welchem unter dem Einflusse der Gaultherase Salicylaldehyd entsteht. Vielleicht ist an der Bildung des letzteren auch ein Oxydationsferment betheiligt[6]).

Complicirter ist die Saccharification der Stärke. Nach Pottevin[7]) ist an derselben ein Dextrin bildendes und ein von diesem verschiedenes, Zucker bildendes Ferment betheiligt.

Ein Cellulose umwandelndes Enzym fand Frederick C. Newcombe[8]) im Extract von Aspergillus Oryzae, in den Cotyledonen von Lupinus albus u. a.

An eine Hydrolyse dachte man bisher meistens auch bei der Wirkung des Labfermentes und des Fibrinfermentes. Neuerdings ist aber auch Hammarsten[9]) geneigt, diese Ansicht aufzugeben.

---

[1]) Berl. klin. Wochenschr. 1899, Nr. 50. — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 28, 399 (1899). — [3]) Zeitschr. f. Biol. 38, 16 (1899). — [4]) Ibid. 38, 607 (1899). — [5]) Chem. Centralbl. 1899, 2, 259. — [6]) Vergl. dieses Jahrb. 6, 223 (1896). — [7]) Chem. Centralbl. 1899, 2, 644. — [8]) Ibid. 1899, 2, 129. — [9]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 28, 98 (1899).

Das Fibringlobulin, welches neben dem Fibrin bei der fermentativen Umwandlung des Fibrinogens entsteht, ist in seiner Zusammensetzung von letzterem so wenig verschieden, dafs es nicht nothwendig als ein Spaltungsproduct desselben aufgefafst werden mufs. Im Gegensatz zur Labwirkung spielen übrigens bei der Fibrinbildung die Kalksalze direct keine Rolle.

Ein, soweit wir bisher beurtheilen können, bei weitem complicirterer Vorgang ist die alkoholische Gährung. Neue Beobachtungen über die Wirkung des Prefssaftes aus Hefezellen theilen Eduard Buchner und Rudolf Rapp[1]) mit. Von diesen sei nur erwähnt, dafs der im Vacuum bei 24° C. concentrirte und bei 27° C. an der Luft eingetrocknete Prefssaft auch nach Monaten keine Abnahme der Gährfähigkeit zeigt.

Die Wirksamkeit des Prefssaftes steht nach K. Albert[2]) in Beziehung zur Gährthätigkeit der Hefezellen. Auf der Höhe derselben wird der Prefssaft unwirksam. Läfst man aber die Hefe dadurch regeneriren, dafs man sie für 24 Stunden in eine stickstoffarme Zuckerlösung bringt, so erhält man nach 24 Stunden den wirksamsten Saft. Hierbei entsteht in den Hefezellen vorübergehend Glycogen.

Der Prefssaft besitzt nach M. Cremer[3]) auch die Fähigkeit, aus Traubenzucker oder besser noch aus Lävulose Glycogen zu bilden. Es wäre also auch die Synthese des Hefeglycogens nicht an die Lebensthätigkeit der Zellen gebunden

Das Verschwinden des Hefeglycogens während des Gährungsprocesses wird vermuthlich durch die vereinte Wirkung einer Diastase und Maltase vermittelt, welche in ähnlicher Weise, wie dies nach Versuchen von F. Röhmann und M. Bial im Blute der Fall ist, das Glycogen in Traubenzucker überführt. Der Nachweis dieser Enzyme wäre um so erwünschter, als dann eine vollkommene Analogie zwischen dem Verhalten der Kohlehydrate in der Hefe und den Leberzellen vorhanden wäre. In beiden beobachten wir je nach den Bedingungen Bildung oder Verschwinden von Glycogen. Freilich wird es den Physiologen schwer, sich von der Annahme, dafs die Zuckerbildung in der Leber ein von dem Leben der Leberzellen unabhängiger, enzymatischer Prozefs ist, frei zu machen, wie z. B. die Arbeit von Noël Paton[4]) zeigt, welcher die Betheiligung von Enzymen an der Bildung von Zucker in der Leber bestreitet.

Für das Verständnifs der Wirkung des Hefeprefssaftes wäre ein eingehendes Studium der Spaltpilzgährungen, bei denen Zuckerarten oder noch einfachere Verbindungen zerlegt werden, sicherlich

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 127, 2086 (1899). — [2]) Ibid. 32, 2372 (1899). — [3]) Ibid. 32, 2062 (1899). — [4]) The Journ. of Physiol. 24, 36 (1899).

aufserordentlich fördernd. Zur Zeit sind die Untersuchungen, welche nach dieser Richtung hin angestellt werden, äufserst spärlich. Gelegentlich wurden solche von O. Emmerling[1]) ausgeführt, der, ähnlich wie vor vielen Jahren Fitz, aus der Aepfelsäure durch den Bacillus lactis aerogenes Bernsteinsäure, Essigsäure und Kohlensäure erhielt.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1915 (1899).

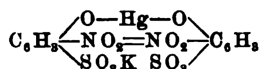
Pharmaceutische Chemie.

Von

Heinr. Beckurts.

Die Zahl der in dem Berichtsjahre neu eingeführten Arzneimittel ist, soweit wohlcharakterisirte chemische Verbindungen in Frage kommen, weit geringer als im Vorjahre. Zahlreicher sind die Gemische, bei welchen aber die Grenze zwischen Arzneimittel, Specialität und Geheimmittel oft schwer zu finden ist. Ebenso ist die Zahl der neu dargestellten diätetischen Nährmittel, deren Darstellung sich die chemischen Fabriken mit Vorliebe zuwenden, eine sehr grofse.

Als neues Antisepticum bringt die Schweizer Firma Hoffmann, La Roche u. Comp. unter dem Namen Asterol ein Doppelsalz aus Ammoniumtartrat und phenolsulfonsaurem Quecksilber in den Verkehr, welches zum Ersatz von Sublimat bestimmt ist und sich von diesem durch die Eigenschaft unterscheidet, Eiweifslösungen nicht zu fällen und die Instrumente weniger anzugreifen. Es bildet ein braunes, in Wasser leicht lösliches Pulver mit 17 Proc. Quecksilbergehalt[1]). Mit dem Namen Egole bezeichnet Gautrelet[2]) die Quecksilbersalze bezw. Quecksilber-Kaliumsalze nitrirter Phenolsulfonsäuren, welche als Phenegol, Creosegol und Thymegol bezeichnet werden, je nachdem der Phenolcomponent Phenol, Creosol, Thymol ist. Dieselben sind in Wasser leicht löslich, von neutraler Reaction und coaguliren ebenso wie Asterol Eiweifs nicht, fällen aber Toxine. Die Zusammensetzung des Phenegols entspricht der Formel:



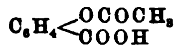
Mercuriol nennt Arvid Blomquist[3]) ein Aluminium-Magnesium-Amalgam, aus welchem sich durch Druck oder beim Reiben

---

[1]) Berl. klin. Wochenschr. 1899, S. 229. — [2]) La Presse médicale 1899, Nr. 34. — [3]) Arch. f. Dermatol. u. Syphilis 1899, S. 1—32.

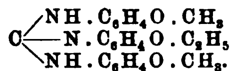
Quecksilber in feinen Tröpfchen ausscheidet. Mercuriol soll zu Pflastern und Salben Verwendung finden.

Als ein Ersatzmittel der Salicylsäure haben die Elberfelder Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. Acetylsalicylsäure:



unter dem Namen Aspirin[1]) eingeführt. Dasselbe bildet weifse Kryställchen, die bei 135° schmelzen, und soll nach Dreser vor dem salicylsauren Natrium den Vorzug haben, dafs es nicht, wie dieses, die Thätigkeit des Herzens verlangsamt, sondern dessen Arbeitsleistung steigert. Da es ferner den Magen unzersetzt passirt und erst im Darm eine allmähliche Zerlegung erleidet, so fallen beim Gebrauch desselben die lästigen Reizerscheinungen und Nebenwirkungen der Salicylsäure (Ohrensausen) fort.

Die Anästhesiewirkung des Cocaïns soll übertroffen werden durch das von der chemischen Fabrik von Heyden dargestellte Acoin. Dasselbe ist das Hydrochlorid des Diparaanisylmonophenetylguanidins[2]):



Tropacocainum hydrochloricum empfehlen Dorn und Albrecht zur localen Anästhesie in der Zahnheilkunde, welches nach ihnen bessere Erfolge wie Cocaïn erzielt[2]).

In gleicher Weise wie der Tannineiweifsniederschlag in Tannalbin (Knoll) übergeführt wurde, ist von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation die Tanningelatinefällung in eine Tanocol genannte Verbindung übergeführt, welche nach Rosenheim[3]) vor dem Tannalbin den Vorzug gröfserer Magenresistenz besitzen soll. Es bildet ein schwach gelbliches, geschmack- und geruchloses Pulver.

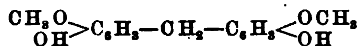
Acetanilidsulfosaures Natrium dient als Antipyreticum. Die Darstellung geschieht durch Einwirkung von sauren oder neutralen schwefligsauren Salzen der Alkalien auf Kern-Halogensubstitutionsproducte des Acetanilids bei höherer Temperatur. Ein mikrokrystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver[4]). Ebenso finden das methylacetanilidsulfosaure Natrium, sowie das phenacetinsulfosaure Natrium, welches in gleicher Weise hergestellt wird, als Antipyreticum Verwendung[5]).

Mit dem Namen Guajoform und Kreosoform werden zwei Körper bezeichnet, welche durch Combination von Guajacol bezw. Kreosot mit Formaldehyd entstehen. Guajoform ist ein gelbes,

---

[1]) Apoth.-Ztg. 1899, S. 260. — [2]) Ibid. 1899, S. 323. — [3]) Ibid. 1899, S. 26; Chem.-Ztg. 1899, S. 751. — [4]) Ibid. 1899, S. 170. — [5]) Ibid.

geschmackloses Pulver, welches in Wasser und Aether unlöslich, in Spiritus und in den Lösungen der Aetzalkalien leicht löslich ist. Seiner Zusammensetzung nach ist es aufzufassen als ein Methylendiguajacol:



Es enthält 95,38 Proc. Guajacol und findet Anwendung gegen die Tuberculose. Ebenso ist das Kreosoform ein Specificum gegen Tuberculose, dasselbe bildet ein grünlich-gelbes Pulver von ähnlichen Eigenschaften, wie Guajoform, und enthält 96 Proc. Kreosot.

Beide Präparate verbinden sich mit Tannin zu geschmack- und geruchlosen, nicht ätzenden Verbindungen, die als Tannoguajoform und Tannokresoform bezeichnet werden[1]).

Die nahen Beziehungen, welche zwischen Hydrastininchlorhydrat und Cotarninchlorhydrat hinsichtlich ihrer Constitution obwalten, ließen M. Freund auch Aehnlichkeit in physiologischer Beziehung vermuthen. Thatsächlich hat sich diese Annahme bestätigt, und so ist das Cotarninchlorhydrat, $C_{12}H_{14}NO_4Cl$, als Stypticin unter die hämostatischen Medicamente aufgenommen worden. Freund[2]) giebt eine genaue Beschreibung des Salzes dieser Base, welches von E. Merck fabrikmäßig hergestellt wird.

In einem von Schütz und Voges dargestellten Serumpräparat, dem Susserin, welches die Höchster Farbwerke vertreiben, ist ein, wie es scheint, sehr werthvolles Mittel gegen Schweinerothlauf entdeckt worden. Eine einmalige subcutane Injection, welche hinter den Ohren oder an der Innenseite der Hinterschenkel beigebracht wird, soll für eine Immunisirungsdauer von einem Jahre ausreichen.

Unter den Nährmitteln möchte ich die Fleischsäfte Puro, Carno und Toril erwähnen, welche alle in der Absicht dargestellt wurden, den Nährwerth des Liebig'schen Fleischextractes durch Zusatz von Eiweißstoffen zu erhöhen und durch Suppenkräuter dieselben schmackhafter zu machen. Einer neuen Classe von Präparaten gehören die Pflanzenextracte Bios und Carnos an, welche aus Hefe dargestellt werden, in großer Menge Eiweiß- und Extractivstoffe enthalten und wie die Fleischpräparate einen fleischextractähnlichen Geschmack besitzen. Bios ist durch künstliche Verdauung der Hefe hergestellt und enthält die Eiweißstoffe in Form von Peptonen und Albumosen. Carnos wird durch Digestion der durch Kochen zersprengten Hefezellen mit Malzkeimen erhalten. — Außerordentlich zahlreich sind die neuen festen Nährpräparate, welche Eiweiß bezw. Alkalialbuminate

[1]) Apoth.-Ztg. 1899, S. 727. — [2]) Pharm. Ztg. 1899, Nr. 50.

enthalten. Unter diesen sind besonders hervorzuheben Roborat und Globon, Plasmon, Nährstoff Heyden, Eulactol u. a. m., welche bestimmt sind, ältere Präparate Sanatogen, Nutrose etc. zu ersetzen.

Während sich die Herstellung dieser neuen Präparate fast ausschliefslich in der chemischen Grofsindustrie vollzog, stand im Vordergrunde der specifisch pharmaceutisch - wissenschaftlichen Thätigkeit des pharmaceutischen Laboratoriums nach wie vor die Prüfung der stark wirkenden Drogen und der aus diesen hergestellten Präparate, sowie der galenischen Präparate überhaupt und der Verbandstoffe insbesondere.

Einen Ueberblick über den augenblicklichen Stand der wissenschaftlichen Prüfung galenischer Präparate gab H. Thoms[1]). O. Linde[2]) verdanken wir eine umfangreiche Arbeit über die mafsanalytische Bestimmung der Alkaloide, desgleichen eine vergleichende Untersuchung über einige neuere Alkaloidbestimmungsmethoden[3]). J. Gadamer[4]) machte Mittheilungen über Caffeïnbestimmungen im Thee, Kaffee und Kola, E. Ewers[5]) gab eine brauchbare Methode zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in der Granatrinde. Die quantitative Bestimmung des Santonins bearbeiteten J. Katz[6]) und K. Thaeter[7]). Die chemische Analyse der Harze wurde von Karl Dieterich[8]) fortgesetzt, seine neuesten Untersuchungen beziehen sich auf Anime, Caraunaharz, Dammar, Mastix, Sandarak, Tacamahaca und Turpethharz. Unsere Kenntnifs über das Colophonium bereicherte Rob. Henriques[9]). Derselbe fafst die Ergebnisse seiner Untersuchungen in die folgenden Sätze zusammen: 1. Das Colophonium ist esterfrei. 2. Auch Säureanhydride sind in grofser Menge nicht vorhanden, sondern lediglich unverseifbare Bestandtheile und freie Harzsäuren. 3. Die Harzsäuren lassen sich durch Petroläther in lösliche normale Säuren und in unlösliche Säuren vom Charakter der Lactonsäuren zerlegen. 4. Erstere geben lediglich eine Säurezahl (neben einer ganz unbedeutenden, auf unvollkommener Trennung beruhenden Aetherzahl), letztere neben der Säure eine recht hohe constante Aether- resp. Verseifungszahl.

Eine kritische Besprechung der zur Werthbestimmung medicinischer Seifen vorgeschlagenen Methoden verdanken wir C. Beyer[10]).

Die zuerst von E. Dieterich angewandte gewichtsanalytische Methode zur Bestimmung des Senföls im Senfmehl (Senfpapier) (Zersetzen des Senföls mit ammoniakalischer Silbernitrat-

[1]) Apoth.-Ztg. 1899, S. 232. — [2]) Arch. d. Pharmacie 1899, S. 172. — [3]) Ibid. 1899, S. 392. — [4]) Ibid. 1899, S. 58. — [5]) Ibid. 1899, S. 49. — [6]) Ibid. 1899, S. 245. — [7]) Ibid. 1899, S. 626. — [8]) Pharm. Centralhalle 1899, S. 453. — [9]) Chem. Revue 1899, S. 106. — [10]) Apoth.-Ztg. 1899, S. 545.

lösung und Wägen des ausgeschiedenen Schwefelsilbers) hat J. Gadamer[1]) in sehr einfacher Weise in ein volumetrisches Verfahren verwandelt und zur Prüfung des Senföls und des daraus bereiteten Senfspiritus benutzt. Er macerirt eine abgewogene Menge des Oels bezw. des Senfspiritus in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit einem abgemessenen Volum $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung, und titrirt den Ueberschufs an Silberlösung mit $^1/_{10}$ Norm.-Rhodan-Kaliumlösung unter Benutzung von schwefelsaurer Eisenoxydlösung als Indicator zurück. 1 Mol. Senföl entspricht 2 Mol. Silbernitrat, da die Zersetzung nach der Gleichung:

$$C_3H_5NCS + 3NH_3 + 2AgNO_3 = Ag_2S + N:C.NHC_3H_5 + 2NH_4NO_3$$

erfolgt.

In analoger Weise läfst Gadamer[2]) die Bestimmung des secundären Butylsenföls im Löffelkrautspiritus ausführen.

Das fette Oel des Rhizoms von Aspidium filix mas hat J. Katz[3]) einer Untersuchung unterworfen, welche die früheren Untersuchungen von Luck richtig stellte. Danach existiren die mit den Namen „Filixolinsäure“ und „Filosmensäure“ bezeichneten Säuren nicht, sondern besteht das Oel aus den Glyceriden der Palmitinsäure, Oelsäure und Cerotinsäure neben sehr geringen Mengen Buttersäure.

Ein neues Reagens auf Alkaloide ist nach Mecke[4]) eine Auflösung von seleniger Säure in concentrirter Schwefelsäure (0,5:100), mit welcher viele Alkaloide, z. B. Apomorphin, Codeïn, Morphin, Papaverin, Veratrin, charakteristische Farbenreactionen geben. Des Weiteren wurde von Gabriel Bertrand[5]) die Silicowolframsäure als Reagens auf Alkaloide erkannt. Als solche oder in Form ihrer Alkalisalze ist dieselbe ein ausgezeichnetes Reagens auf Alkaloide, mit denen sie gut definirte, vollkommen beständige Salze liefert, welche nach der allgemeinen Formel $12WoO_3.SiO_2.2H_2O.4$ Alkaloid $+ nH_2O$ zusammengesetzt sind.

C. Günther[6]) fand in dem Cocaïnhydrochlorid des Handels eine neue Base, welche wahrscheinlich die Mac Lagan'sche Reaction bedingt. Dieselbe schmilzt bei 110 bis 111°, wirkt wie Cocaïn und giebt noch in der Verdünnung 1:2500 die Mac Lagan'sche Reaction. Sie besitzt die Zusammensetzung des Methylcocaïns: $C_{18}H_{23}NO_4$, und ist als ein Aethylbenzoylecgonin, bei welchem die Aethylgruppe in der Carboxylgruppe steht, aufzufassen, also als ein Isomeres des Cocäthylins.

C. F. Böhringer[7]) konnte diese Base weder aus den Coca-

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1899, S. 310 u. 373. — [2]) Ibid. 1899, S. 105. — [3]) Ibid. 1898, S. 655. — [4]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, S. 351. — [5]) Compt. rend. 128, 742—745. — [6]) Ber. d. pharm. Ges. 1899, Heft 2. — [7]) Pharm. Centralhalle 1899, S. 393.

blättern, noch aus den bei der Bereitung des Cocaïnhydrochlorids abfallenden Laugen isoliren, weshalb er die Existenz der neuen Base bezweifelt.

O. Linde[1]) hat die Frage, ob Hydrastin in dem Hydrastisrhizom und -fluidextract frei oder gebunden vorkommt, studirt und gefunden, daſs in dem Hydrastisrhizom 1,25 bezw. 1,288 freies Hydrastin und 1,035 bezw. 2,31 gebundenes Hydrastin enthalten war. Von drei Fluidextracten enthielt 1. freies Hydrastin: a) 1,065, b) 1,62, c) 1,17 Proc.; 2. gebundenes Hydrastin: a) 0,855, b) 1,35, c) 1,185 Proc. Ein bestimmtes Verhältniſs zwischen freiem und gebundenem Hydrastin existirt somit nicht.

Aus dem Samen von Delphinium Staphisagria hat Felix B. Ahrens[2]) auſser dem Delphinin, Delphinoidin, Delphisin und Staphisagrin eine neue Base, das Staphisagroin, $C_{20}OH_{24}NO_4$, isolirt, welche unter Abgabe von Wasser in das Staphisagroidin, $C_{20}H_{24}NO_4 - 2H_2O = C_{20}H_{20}NO_2$, übergeht.

Beiträge zur Kenntniſs des Samandarins und des Samandaridins, der Alkaloide des Salamandersecrets, lieferte Edurin S. Faust[3]), während E. Schmidt[4]) seine Untersuchungen über die Alkaloide der Lupinensamen (der blauen Lupine und der perennirenden Lupine) fortsetzte. Unsere Kenntnisse über die Kressenöle und die ihnen zu Grunde liegenden Glucoside wurden durch eingehende und interessante Untersuchungen von Gadamer[5]) erweitert. Die refractometrische Untersuchung der ätherischen Oele behandelte in einer ausführlichen Abhandlung C. Hartwich[6]). Auf die umfangreichen Untersuchungen sei an dieser Stelle nur verwiesen.

Literatur. Die ätherischen Oele. Von E. Gildemeister und Fr. Hoffmann. Bearbeitet im Auftrage der Firma Schimmel u. Co. in Leipzig. Verlag von J. Springer, Berlin.

Hager's Handbuch der pharmaceutischen Praxis. Herausgegeben von B. Fischer u. C. Hartwich. Springers Verlag, Berlin.

[1]) Arch. d. Pharm. 1898, S. 696. — [2]) Berl. Ber. 1899, S. 1581. — [3]) Amer. Journ. of Pharm. 1898, Nr. 11; Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. 1899, S. 84. — [4]) Arch. d. Pharm. 1899, S. 566. — [5]) Ibid. 1899 S. 507. — [6]) Apoth.-Ztg. 1899, S. 584.

Chemie der Nahrungs- und Genufsmittel.

Von

Heinr. Beckurts.

In dem Berichtsjahre ist das zweite Heft[1]) der „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurtheilung von Nahrungs- und Genufsmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen für das Deutsche Reich“ erschienen, welches Mehl und Brot, Gewürze, Essig, Zucker, Zuckerwaaren, Fruchtsäfte und Gelées einschliefslich des Obstkrautes, der Marmeladen, Pasten und Limonaden, Gemüse und Fruchtdauerconserven, Honig, Branntwein und Liköre, künstliche Süfsstoffe und Wasser behandelt.

Unter dem 27. Mai 1899 sind von der preufsischen Regierung neue Grundsätze über den Verkehr mit Milch bekannt gegeben, aus welchen hier nur die folgenden hauptsächlichsten Bestimmungen aufgeführt werden sollen:

Als Vollmilch ist eine nach dem Melken in keiner Weise entrahmte oder sonst veränderte Milch zu erachten, welche mindestens ein specifisches Gewicht von 1,028 und einen Fettgehalt von 2,7 Proc. hat.

Halbmilch, welche durch Mischen von voller mit entrahmter Milch oder durch theilweise bewirktes Entrahmen hergestellt wird, soll mindestens ein specifisches Gewicht von 1,030 und einen Fettgehalt von 1,5 Proc. haben.

Magermilch, durch Abrahmen des durch längeres Stehen ausgeschiedenen Rahmes oder mittelst Centrifugen entrahmte Vollmilch soll ein specifisches Gewicht von 1,032 und einen Fettgehalt von mindestens 0,15 Proc. haben.

Zur Bestimmung des Schmutzgehaltes in Milch benutzte man bisher, aber mit relativ schlechtem Erfolge, das Verfahren von Stutzer. An dessen Stelle empfiehlt jetzt R. Eichloff[2]) die folgende Methode: In einem Becherglase werden auf einer gewöhnlichen Wage 300 g Milch bis auf ganze Gramm genau abgewogen und damit acht Reagensgläser von starkem Glase, 15 cm Länge und 1,5 cm Weite so gefüllt, dafs sie etwa einen Finger

---

[1]) S. dieses Jahrbuch 1896, S. 236. — [2]) Zeitschr. f. Unters. v. Nahrungs- u. Genufsm. 1898, S. 678.

breit vom oberen Rande leer bleiben. Den Rest aus dem Becherglase spült man mit der Spritzflasche in die Reagensgläschen, so dafs sie alle bis zum Rande gefüllt sind. Darauf bringt man die Gläschen in die Hülsen der zum Flensburger Milchprüfer gehörigen Centrifuge und schleudert fünf Minuten bei einer Geschwindigkeit von 30 Kurbelumdrehungen in der Minute, wobei die Trommel 2000 Touren in der Minute macht, aus. Hierbei hat sich der ganze Schmutz der Milch zu Boden gesetzt, man spritzt nun die etwa 0,5 cm starke Rahmschicht heraus, hebert die Milch ab, bringt sämmtliche Milchreste, nachdem man den Schmutz aufgerührt hat, in ein Röhrchen, centrifugirt wie vorher und filtrirt unter Anwendung einer Saugpumpe durch ein bei 105° getrocknetes und gewogenes Asbeströhrchen die Schmutzstoffe ab.

G. Fascetti[1]) hat den Einflufs des Lichtes auf das Sauerwerden der Milch studirt, indem er mittelst Titration das Sauerwerden gleicher Milchproben in verschieden gefärbten Gläsern beobachtete. Er fand, dafs die verschiedene Farbe der Beleuchtung sogar nie ohne Einflufs auf die gewöhnlichen Milchsorten ist, dagegen das gefärbte Licht ein stärkeres Sauerwerden der pasteurisirten Milch als gewöhnliches Licht hervorruft.

Zur Bestimmung des Fettgehaltes in der Milch giebt A. Bonnema[2]) folgendes leicht auszuführendes Verfahren an. In eine Arzneiflasche von 100 g Inhalt giebt man 10 ccm Milch, fügt 4 ccm Kalilauge (20:100) hinzu, schüttelt einen Augenblick und versetzt mit 25 ccm Aether. Nunmehr schüttelt man fünf Minuten, stellt das Glas geschlossen einige Zeit in kaltes Wasser, fügt 2 g Traganth hinzu und schüttelt abermals gründlich. Darauf hebt man 10 ccm der ätherischen Lösung ab, verdampft diese und trocknet den Rückstand bis zur Gewichtsconstanz. Die gefundene Zahl × 25 ist gleich Fett in 100 ccm Milch. Nahm[3]) berichtet über Massenuntersuchungen von Milch auf Fett, wobei er sich einer Methode bediente, welche im Wesentlichen darauf beruhte, dafs mittelst einer Fuselöl enthaltenden Lauge das Fett durch Erwärmen und Schütteln aus der Milch im öligen Zustande abgeschieden wird. Die Resultate sollen höchstens um 0,05 Proc. von den durch Gewichtsanalyse erhaltenen abweichen.

Entgegen den Angaben von Petri, Homann, Morgenroth und Obermüller, wonach die Butter Tuberkelbacillen fast regelmäfsig enthält (s. dieses Jahrbuch 1898, S. 271), konnte Lydia Rabinowitsch[4]) in der Marktbutter solche nicht nachweisen. Es ist die Annahme wohl richtig, dafs die ersteren Forscher Butter aus Molkereien untersuchten, in welchem Falle sich die

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 31, 578 (1899). — [2]) Chem.-Ztg. 1899, S. 541. — [3]) Milch-Ztg. 1899, S. 5—6. — [4]) D. med. Wochenschr. 1899, S. 6.

Vermuthung bestätigen würde, dafs in Molkereibutter in Folge gleichzeitigen Verarbeitens der Milch von vielen Kühen auch die Verbreitung der Bacillen eine leichtere ist, und diese daher sich in solcher auch häufiger finden, während sie bei Butter von einzelnen Kühen oder kleineren landwirthschaftlichen Betrieben seltener oder gar nicht gefunden wird. Morgenroth[1]) hat auch in Margarine Tuberkelbacillen, welche wohl von der zum Durchkneten benutzten Milch herrühren, gefunden.

Auf Grund zahlreicher Untersuchungen äufsert sich B. Marling[2]) über die Grenzen des Wassergehaltes in der Butter. Danach ist jede Butter, welche mehr als 20 Proc. Wasser enthält, entweder äufserst nachlässig bereitet oder absichtlich verfälscht. Handelsgerechte Streichbutter darf in der Regel nicht mehr als 16 Proc. Wasser enthalten, Butter, welche zwischen 16 und 20 Proc. Wasser enthält, ist nach Mafsgabe ihres Fettgehaltes als mehr oder weniger minderwerthige Koch- oder Backbutter anzusehen und zu bewerthen. Im milchwirthschaftlichen Verein hielt man nach einem Referate von Weigmann über die Frage der gesetzlichen Regelung des Wassergehaltes der Butter 18 Proc. Wasser für zulässig.

Der Verband öffentlicher Chemiker Deutschlands hat zur Auslegung des Margarinegesetzes Stellung genommen und die folgenden Beschlüsse gefafst[3]):

1. Zusatz geringer Mengen unschädlicher Farbstoffe zur Butter wie zu anderen Thier- und Pflanzenfetten kann nicht als eine Fälschung betrachtet werden, falls die Absicht einer Täuschung nicht vorhanden oder nicht nachweisbar ist.

2. Von Natur oder durch Zusatz eines Farbstoffes gelb gefärbte Fette können allein dieser Färbung wegen niemals als dem Butterschmalz ähnliche Zubereitungen im Sinne des Margarinegesetzes betrachtet werden.

3. Thier- oder Pflanzenfette können allein ihrer Färbung wegen niemals als dem Schweineschmalz ähnliche Zubereitungen im Sinne des Margarinegesetzes betrachtet werden.

Die Baudouin'sche Reaction auf Sesamöl ist auch in dem Berichtsjahre Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, welche ihren Werth aber noch immer nicht in unzweifelhalftem Lichte erscheinen lassen. Bemerkenswerth ist, dafs zur Bestätigung und Ergänzung der Furfurolreaction, ja selbst zum völligen Ersatz derselben die von Soltsien seiner Zeit angegebene Reaction mittelst Zinnchlorür empfohlen wird. Soltsien[4]) verwahrt sich gegen die von Kerp ausgesprochene Behauptung, dafs die von ihm empfohlene Reaction mit Zinnchlorür nicht so empfindlich sei, wie

[1]) Hygien. Rundsch. 1899, S. 481. — [2]) Deutsche Landw.-Ztg. 1899, S. 45. — [3]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1899, Nr. 14. — [4]) Pharm. Ztg. 1899, Nr. 100.

die Baudouin'sche Reaction, wobei er Fälle aus der Praxis erwähnt, in denen die Baudouin'sche Reaction nur schwach und undeutlich, die Reaction mit Zinnchlorür aber ganz deutlich erhalten wurde. Kerp[1]) verdanken wir eine sehr eingehende Arbeit über die Baudouin'sche Reaction, deren Empfindlichkeitsgrenze von demselben auch festgestellt wurde. Und zwar ist nach Kerp die kleinste Menge Sesamöl, welche die Baudouin'sche Reaction giebt, 0,0025 bis 0,005 g, so dafs es möglich ist, noch bis zu 0,2 Proc. Sesamöl in der Butter nachweisen zu können.

Weit empfindlicher als die Becchi'sche Reaction zum Nachweise von Baumwollensamenöl soll die von Halphen[2]) vorgeschlagene Reaction sein: Erwärmen mit schwefelhaltigem Schwefelkohlenstoff und Amylalkohol, wobei Rothfärbung auftritt. Nach P. Soltsien[3]) tritt die Reaction auch ohne Amylalkohol ein. Soltsien erhitzt 10 g Fett mit 2 g einer 1 proc. Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff in einem weiten Reagensglase mit Kork und weitem, oben zu einer Kugel aufgeblasenen Steigerohr etwa 15 Minuten im siedenden Wasserbade. Die Färbung ist roth mit einem Stich ins Gelbliche, in starker Verdünnung orange. Alter und Ranzigkeit der Fettprobe beeinflussen die Reaction nicht.

In farblosen und hellen Oelen ist 1 Proc. Baumwollensamenöl noch sicher nachzuweisen, in gefärbten Oelen 2 bis 5 Proc. desselben. Auch auf 200° erhitztes Baumwollensamenöl giebt die Reaction noch, welche seither bei keinem anderen Fette erhalten wurde. Dagegen giebt ein Cottonöl, welches auf 250° erhitzt wird, die Reaction nicht mehr, wie Holde und Pelgry[4]) angeben und Soltsien[5]) bestätigt. Nach Strzyzowsky[6]) können noch 3 Proc. Baumwollensamenöl in Fettgemischen mit absoluter Sicherheit nachgewiesen werden.

Entgegen der im vorjährigen Berichte erwähnten Denkschrift des Kaiserlichen Gesundheitsamtes bez. Färbens der Wurst, des Hack- und Schabefleisches, welche den Zusatz von Conservirungsmitteln mifsbilligt, wird in einer Arbeit von R. Kayser[7]) mit Entschiedenheit für die Zulässigkeit des Zusatzes solcher eingetreten. Nach K. Kisskalt[8]) beruht die Wirkung der schwefligsauren Salze auf den Blutfarbstoff auf der Conservirung des Oxyhämoglobins. Die Behandlung mit schwefliger Säure beeinträchtigt die Reduction desselben. Nach demselben Verfasser kann man die carminrothe Farbe, welche Rindfleisch bisweilen beim Kochen

[1]) Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amte 15, Heft 2 (1899). — [2]) S. dieses Jahrbuch 1898, S. 403. — [3]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1899, S. 106. — [4]) Chem. Rev. 1899, S. 62 u. 94. — [5]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1899, S. 135. — [6]) Pharm. Post 1899, Nr. 53. — [7]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1899, Nr. 20. — [8]) Arch. f. Hygiene 1899, S. 11.

annimmt, durch Zusatz ganz geringer Nitritmengen hervorrufen. Die Thatsache, dafs Fleisch in alter — einen Tag alter — Bouillon gekocht, häufig roth wird, erklärt sich aus dem geringen Nitritgehalt solcher Bouillon. In Hackfleisch wurden an verschiedenen Orten bis zu 0,74 Proc. Schwefeldioxyd in Form von saurem schwefligsaurem Salz gefunden.

Experimentelle Untersuchungen über das Conserviren von Fleisch und Fisch mit Salzen stellte Alfred Pettersson[1]) an. Seine Untersuchungen erstreckten sich namentlich auf die Frage, ob in eingesalzenen Nahrungsmitteln jede Vegetation von Mikroorganismen verhindert wird, wobei gefunden wurde, dafs in allen Proben bis 15 Proc. Kochsalz immer binnen Kurzem ein ausgiebiges Bacterienwachsthum stattfand; erst bei einem Gehalte von 20 Proc. Kochsalz war eine befriedigende Hemmung des Wachsthums derselben zu bemerken. Verfasser folgert daraus, dafs auch in den Handelsconserven mit einem Kochsalzgehalt von 15 Proc. und darunter, z. B. in Anchovis, Matjeshäring etc., eine reichliche Vegetation von Mikroorganismen stattfindet, und letztere bei dem Entstehen des specifischen Geschmacks und Geruchs, der Consistenz und der Farbe eine bestimmende Rolle spielen. Auch die Anwesenheit von Trimethylamin in der Häringslake glaubt Pettersson auf die Wirksamkeit von Mikroorganismen zurückführen zu müssen.

Ueber das Färben und die Zusammensetzung der Rohwurstwaaren des Handels mit Berücksichtigung der Färbung des Hackfleisches veröffentlichten A. Juckenack und B. Sendtner[2]) eine umfangreiche Arbeit.

Der Nachweis von Pferdefleisch in Wurst wird bekanntlich nach Bräutigam und Edelmann durch den Nachweis von Glycogen geführt. Aber schon geringe Mengen Stärke erschweren denselben aufserordentlich, auch bei Anwendung der Bastien'schen Modification[3]) des Bräutigam'schen Verfahrens, welches darauf beruht, dafs man die fein gehackte Wurst mit Wasser auskocht, das Filtrat eindampft und mit Jodjodkalium prüft, wobei violettrothe Färbung Glycogen anzeigt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Stärke in der Wurst wird vor dem Filtriren der Flüssigkeit 1 bis 2 Vol. Essigsäure hinzugefügt und dann erst mit Jodjodkalium versetzt. Ueberhaupt genügt der qualitative Nachweis von Glycogen nicht, um Pferdefleisch mit Sicherheit in Wurst nachzuweisen, da, wie erst kürzlich G. Breustedt[4]) wiederum nachgewiesen hat, auch Rindfleisch kleinere Mengen von Glycogen

---

[1]) Berl. klin. Wochenschr. 1899, S. 915. — [2]) Zeitschr. f. Untersuch. v. Nahrungs- u. Genufsmitteln 1899, S. 177. — [3]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898, S. 540. — [4]) Arch. d. Pharm. 1899, S. 637.

enthält. Die quantitative Bestimmung des Glykogens ist deshalb zur Erkennung einer Verfälschung von Wurst mit Pferdefleisch unbedingt erforderlich, führt aber auch nicht immer zu einem positiven Resultate, einmal weil die Stärke des vorhandenen Gewürzes Täuschungen veranlafst und alle Trennungsmethoden des Glykogens von Stärke unsicher sind, sodann weil, wie Breustedt nachgewiesen hat, der Gehalt des Pferdefleisches an Glykogen in der Wurst in Folge des Räucherns und bei längerer Aufbewahrung in erheblichem Umfange zurückgeht.

Bekanntlich werden zum Conserviren des Aromas von geröstetem Kaffee die verschiedensten Mittel angewandt, von denen das Rösten des Kaffees unter Zusatz von Zucker das gebräuchlichste ist, wodurch aber unter Umständen eine nicht unwesentliche Gewichtsvermehrung eintritt. Neuerdings wird eine Harzglasur, die nach F. F. Hanausek[1]) aus Colophonium und Schellack besteht, angewendet. Der Zusatz derselben erfolgt erst nach dem Rösten, mithin kann ein Aromaverlust beim Rösten dadurch nicht verhindert werden. Wohl aber soll diese Harzglasur ganz merklich das Aroma beim Lagern erhalten, die Hygroskopicität, aber auch die Extractionsfähigkeit um 1,1 Proc. mindern; dabei das Gewicht nur um 0,5 bis 0,6 Proc. vermehren.

Gegen die Verschlechterung der Gewürze und den hohen Aschengehalt derselben spricht sich sehr energisch F. F. Hanausek[2]) aus, nachdem kurz vorher Rau in einer Arbeit über den Aschengehalt der Gewürze für eine recht ausgiebige Erhöhung der Aschengehalte eingetreten war. Nach Hanausek bekommt man z. B. Pfefferkörner niemals mit mehr als 3 höchstens 4 Proc. Aschengehalt, Pfefferkörner mit 6 bis 7 Proc. Asche giebt es nicht, und wenn solche Mengen ein Pfefferpulver enthält, dann ist eben neben dem Pfeffer ein entsprechendes Quantum „Nichtpfeffer“ vorhanden. Den Ausführungen Hanausek's stimmt F. Dietze[3]) zu und plaidirt dafür z. B. für weifsen Pfeffer 3 bis 4 Proc., für schwarzen Pfeffer, Zimmt und Piment 5 Proc., für Nelken 6 Proc. als höchsten zulässigen Aschengehalt festzustellen. Forster[4]) macht darauf aufmerksam, dafs der Aschengehalt nicht auf die lufttrockenen Gewürze, sondern auf Trockensubstanz zu beziehen sei, und dafs in den Aufbewahrungskästen mit gemahlenen Gewürzen die Sandpartikelchen zu Boden sinken, wodurch bedingt wird, dafs Proben, aus verschiedenen Höhenlagen eines Kastens entnommen, einen verschiedenen Aschengehalt haben. Eine sehr ausführliche Monographie über Geschichte, Pflege, Verbreitung,

---

[1]) Zeitschr. f. Untersuch. v. Nahrungs- u. Genufsmitteln 1899, S. 275. — [2]) Chem.-Ztg. 1898, S. 975. — [3]) Pharm. Ztg. 1898, S. 933. — [4]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1898, S. 626.

Cultur, Erntebereitung, Handelssorten des Ingwers, Anatomie des Rhizoms, Ingwerpulver, Ingwersatz und Ingwerverfälschungen, welche sich ähnlichen Arbeiten über Macis, Vanille etc. von W. Busse anschliefst, verdanken wir J. Buchwald [1]).

Nach einem Vortrage von Lenz über die Beurtheilung von Cognac wurde in der Hauptversammlung des Verbandes öffentlicher Chemiker Deutschlands in Wiesbaden folgende Resolution angenommen:

„Die Versammlung erkennt an, dafs die Furfurolreaction keinen Mafsstab für die Beurtheilung gewährt, ob ein Weindestillat vorliegt oder nicht. Sie erkennt weiter an, dafs man jetzt noch aufser Stande ist, auf Grund der chemischen Analyse anzugeben, ob ein Cognac ein echtes Weindestillat ist oder nicht. Diese Resolution ist in dem Sinne aufzufassen, dafs wir zur Zeit nicht in der Lage sind, auf Grund der chemischen Analyse positiv auszusprechen, dafs ein Cognac echtes Weindestillat ist. Dagegen kann die chemische Analyse wenigstens in gewissen Fällen Anhaltspunkte gewähren, auf Grund deren man bestimmt erklären kann, dafs ein Cognac kein echtes Weindestillat sei."

Die Abänderung des Weingesetzes in Deutschland ist im Berichtsjahre dadurch in Vorbereitung getreten, dafs eine im Kaiserlichen Gesundheitsamte zusammengetretene Versammlung von Sachverständigen eine solche für dringend erwünscht gehalten hat. Es soll u. a. dem Bundesrathe die Befugnifs ertheilt werden, die Liste der verbotenen Zusätze zu erweitern, oder falls dies undurchführbar sein sollte, nur die erlaubten Zusätze zu bezeichnen. Die Weinverbesserung durch Zusatz von Zucker und Wasser soll strenger als bisher beurtheilt werden. Dagegen soll der chemischen Untersuchung nur der Rang eines zwar wichtigen, aber nicht allein ausschlaggebenden Beweismittels zukommen, während es dem Richter überlassen bleiben soll, das Urtheil auf Grund des Indicienbeweises und freier Würdigung des Sachverständigen-Urtheils zu fällen. Die gewerbsmäfsige Herstellung der in §. 4 des Weingesetzes angeführten Arten von Kunstwein, bezw. Weinverfälschungen unter Ergänzung der in demselben Paragraphen enthaltenen Aufzählung durch Rosinen- und Mostextract, sowie durch die übermäfsig gallisirten Weine soll ebenso wie die Verwendung von Essenzen verboten werden. Auch das Feilhalten und der Verkauf von Stoffen, deren Anwendung bei der Weinbereitung verboten ist, besonders auch von Rosinen, Weinhefen und Trestern, zum Zwecke der Weinbereitung, soll untersagt werden.

Für den Begriff „Wein" ist in dem Entwurf zum neuen Weingesetz folgende Definition gegeben worden:

---

[1]) Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1899, S. 229.

„Wein im Sinne des Gesetzes ist das durch alkoholische Gährung aus dem Safte der Trauben mittelst solcher Verfahren oder Zusätze hergestellte Getränk, welche als eine Verfälschung oder Nachahmung nicht anzusehen sind.“

Ueber die Grenzen des zulässigen Gehaltes an schwefliger Säure im Wein stellte E. Ludwig[1]) eine Reihe von Gutachten zusammen, die vom österreichischen Ackerbauministerium von Versuchsstationen über die Frage verlangt wurden, ob und in wie fern es nothwendig wäre, bei der Beurtheilung der Weine den Gehalt an schwefliger Säure vom hygienischen Standpunkte in Betracht zu ziehen. Nach einem von der medicinischen Facultät in Wien eingeholten Gutachten mufs zwischen freier und an Aldehyd gebundener schwefliger Säure unterschieden werden. Die zulässige Grenze an freier schwefliger Säure wird zu 8 mg Schwefeldioxyd im Liter festzusetzen sein; Medicinalweine sollen völlig frei von schwefliger Säure sein. In Bezug auf die an Aldehyd gebundene schweflige Säure wird vorgeschlagen, nur solche Weine zum Consum zuzulassen, welche nicht über 200 mg an Aldehyd gebundenes Schwefeldioxyd im Liter enthalten.

Literatur. Die Praxis des Chemikers bei Untersuchung von Nahrungsmitteln, Genufsmitteln und Gebrauchsgegenständen von Dr. Fritz Elsner. 7. Aufl. L. Voss, Hamburg u. Leipzig, 1900.

Anleitung zur Probenahme von Nahrungs- und Genufsmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen zum Zwecke der chemischen und mikroskopischen Untersuchung. Bearbeitet von Prof. G. Rupp. F. Gutsch, Karlsruhe, 1899.

Einführung in die praktische Nahrungsmittelchemie von Prof. Dr. H. Thoms. Mit einem Anhange: Botan.-mikrosk. Theil von Dr. E. Gilg. S. Hirzel, Leipzig, 1899.

[1]) Oesterr. Chem.-Ztg. 1899, S. 33.

Agriculturchemie.

Von

M. Märcker und **W. Naumann.**

Atmosphäre und Wasser.

Das Jahr 1899 hat für die hauptsächlichsten Feldfrüchte im Allgemeinen befriedigende Ernten geliefert, wobei allerdings zu bemerken ist, dafs der Erntesegen sich auf die verschiedenen Gebiete des Deutschen Reiches keineswegs gleichmäfsig vertheilte. Die Witterung war im Frühjahr und Vorsommer fast überall günstig, in den Sommermonaten dagegen fielen manchen Orts zahlreiche schwere Gewitterregen, die in den günstiger situirten Gegenden den gröfsten Theil des Getreides zum Lagern brachten, so dafs hier der Ausfall der Getreideernte nach Qualität und Quantität höchst unbefriedigend war. Ende Juli, den ganzen August und das erste Drittel des Septembers hindurch herrschte anhaltende Trockenheit und der ganze Rest des Jahres litt unter dem Mangel an Niederschlägen [1]). — Ob man wohl jemals die geheimnifsvollen Naturereignisse mit Sicherheit wird vorher bestimmen können? Meinardus [2]) ist der festen Hoffnung, die Wettervoraussage auf längere Zeit ermöglichen zu können, denn die Jahrzehnte, die seit der Dienstbarmachung des elektrischen Stromes für die ausübende Wetterkunde verflossen sind, haben die Erkenntnifs gezeitigt, dafs ein weiterer Fortschritt auf diesem Gebiete theils durch Anlage von Gipfelstationen und durch Ballonfahrten, theils durch eine abermalige Erweiterung des Gesichtskreises, und zwar nach Westen hin, von wo uns die Witterungssysteme zuwandern, zu erwarten ist. Man ist zwar jetzt schon im Stande, Wetterkarten herauszugeben, wodurch herannahende Sturmcentren rechtzeitig gemeldet werden können, doch wird man aus einer Wetterkarte immer nur die Witterung für die allernächste Zeit vorausbestimmen können,

---

[1]) Milch-Ztg. 1 (1900). — [2]) Mitth. d. deutschen Landw.-Ges., Stück 10 (1899).

niemals aber auf längere Zeit. Zu einer Prognose für Wochen und Monate, vorausgesetzt, dafs sie möglich ist, bedarf es naturgemäfs einer breiteren Grundlage, als sie die Wetterlage in einem gegebenen Zeitpunkte bietet. Da nun das Klima und die Witterung Europas in hohem Grade durch den Golfstrom beeinflufst werden, erhebt sich die Frage, ob der Golfstrom vielleicht Temperaturschwankungen erleidet, die sich in dem wechselnden Charakter der mitteleuropäischen Winter wiederspiegeln. Der Schwede Pettersson hat durch Beobachtungen und durch Messungen der Golfstromwärme gefunden, dafs die Abweichungen derselben mit den Abweichungen der Lufttemperatur im mittleren Schweden denselben Sinn haben. Auf diese Beobachtungen fufsend, versuchte Meinardus durch Beobachtungen und Messungen der Lufttemperaturen von Christiansund an der norwegischen Küste einen Zusammenhang mit den Temperaturen Mitteleuropas aufzufinden. Aus seinen Versuchen lassen sich folgende Beziehungen erkennen:

1. Die zu einem Mittelwerthe zusammengefafste November- und Decembertemperatur Christiansunds zeigt von Jahr zu Jahr Schwankungen, die sich im ersten Viertel des darauf folgenden Jahres in Norddeutschland gleichsinnig wiederholen. Ist also der Doppelmonat November-December in Christiansund z. B. zu warm, so wird bei uns das Temperaturmittel der drei ersten Monate des Jahres zu warm werden.

2. Bestimmt man die Temperatur des Vierteljahres November bis Januar (des Vorwinters) in Christiansund, so zeigt auch diese eine Abweichung vom Mittelwerthe, die sich erst in den Monaten Februar bis März und März bis April bei uns einstellt. Man kann also z. B. aus einem kalten Vorwinter in Christiansund auf einen kalten Nachwinter und ein kaltes Frühjahr in Deutschland schliefsen.

Diese beiden Regeln sind aus einer fast 40jährigen Beobachtungsreihe abgeleitet und haben in dieser Zeit nur einige wenige Ausnahmen erlebt, so dafs sie mit grofser Sicherheit für eine Wettervoraussage verwandt werden können. Der ursächliche Zusammenhang zwischen den hier besprochenen Erscheinungen ist uns noch verborgen. Nur soviel wissen wir, dafs die Strömungs- und Temperaturverhältnisse des Atlantischen Oceans einen entscheidenden Einflufs auf die Witterung unseres Erdtheils ausüben.

Ueber die Vertheilung von Sonnenschein und Regen in Europa giebt uns die Zeitschrift „Die Natur“ Aufschlufs. Danach ist das sonnigste Land Europas „Spanien“ mit ca. 3000 Stunden Sonnenschein, darauf folgen Italien, Deutschland, England. Grofsbritannien ist das regenreichste Gebiet Europas, da die jährliche Regenmenge im schottischen Hochlande 8890 und im englischen

Tieflande 6000 mm beträgt. In England giebt es in einem Jahre nicht weniger als 178 Regentage[1]).

Um die Auffindung und Untersuchung chemischer Elemente und Verbindungen in der Atmosphäre hat sich besonders A. Gautier[2]) verdient gemacht. Boussingault hatte schon früher darauf hingewiesen, dafs sich in der Luft kleine Mengen brennbarer kohlenstoffhaltiger Gase befanden. Gautier bestätigte dies, fand aber aufserdem freien Wasserstoff als regelmäfsigen Bestandtheil der Atmosphäre (11 bis 18 ccm in 100 Liter)[3]). Aus einer anderen Arbeit Gautier's[4]) ist zu ersehen, dafs Jod weder in gasförmigem noch in löslichem Zustande in der Luft vorkommt, dagegen in minimalen Mengen in fester, und in Wasser unlöslicher Form gefunden wurde (vermuthlich als Bestandtheil von Algen, Flechten, Schizophyten oder Sporen). Ferner arbeitete Gautier über die Erkennung und Bestimmung von Kohlenoxyd bei Gegenwart von Spuren von Kohlenwasserstoffen in der Luft. — Er bestimmte[5]) den Salzgehalt in Seeluft und konnte 0,022 g Salz im Cubikmeter Luft finden. Diese geringe Menge stellt trotzdem den Maximalgehalt der Luft an Kochsalz bei 15° dar. — Von Ramsay und Travers wurden noch drei neue Gase und zwar Krypton, Neon und Metargon als Bestandtheile der Luft aufgefunden und beschrieben.

Ueber den Einflufs der Temperatur auf die Geschlechtsbildung der Pflanzen hat Marion-Hollard[6]) interessante Studien angestellt, deren Resultate vielleicht mit der Zeit eine grofse praktische Bedeutung erlangen werden. Er hat eine bestimmte Pflanzengattung in genau abgemessenen, gleich grofsen Quadraten angebaut, die je zu zweien denselben Licht- und Feuchtigkeitsverhältnissen, dagegen verschiedenen Wärmegraden ausgesetzt wurden. Nach einiger Zeit wurden die in jedem Quadrat entstandenen weiblichen Blüthen genau gezählt und es stellte sich heraus, dafs bei gleichen Licht- und Feuchtigkeitsverhältnissen der gröfseren Wärme eine gröfsere Anzahl weiblicher Blüthen entspricht.

Die Calamität der Industrie-Abwässer ist noch nicht gehoben[7]). Für die Beseitigung der überhaupt durch Fällungsmittel fällbaren Verunreinigungen sind befriedigende Verfahren schon seit längerer Zeit in Gebrauch, deren Anwendung durch die in Folge der Entwickelung der Industrie erfolgte Verbilligung der nothwendigen Reagentien ermöglicht wurde. Für die Beseitigung organischer, insbesondere der gährungs- und fäulnifsfähigen Verunreinigungen der Abwässer vieler grofser Industrien, z. B. der Zuckerfabriken,

---

[1]) Deutsche landw. Wochenschr., Heft 19, Beilage 57. — [2]) Naturw. Rundsch. 14, 8 (nach Compt. rend. 127, 693). — [3]) Vergl. dieses Jahrb. 8, 67. — [4]) Naturw. Rundsch. 14, 255 (nach Compt. rend. 128, 643). — [5]) Deutsche landw. Wochenschr. 1900, Heft 3. — [6]) Fühling's landw. Ztg. 1899, S. 39. — [7]) Chem.-Ztg. 5, 32 (1900).

ist als radicalstes und zugleich unter bestimmten Umständen auch als wirthschaftlich rentables Mittel nur die Berieselung angesehen worden. Das Abwässer-Reinigungsverfahren von Proskowetz ist als ein wesentlicher Fortschritt zu bezeichnen. Hierbei wird die chemische Reinigung mit einer eigenthümlich gestalteten Berieselung verbunden, wobei der atmosphärische Sauerstoff in innige Berührung mit den alkalischen Abwässern kommt. Das Verfahren dürfte nicht nur der Zuckerindustrie, sondern auch anderen Industrien mit ähnlich zusammengesetzten Abwässern gute Dienste leisten. Doch glaubt Scheller, dafs die Empfehlungen der Verfahren von Proskowetz und Heinhold mit Vorsicht aufzunehmen seien, um so mehr, als die Anlagen kostspielig sind und genügende Erfahrungen noch nicht vorliegen. — Ueber einige neuere Abwässer-Reinigungsmethoden, insbesondere über das Degener-Rothe'sche Kohlenbreiverfahren, sind die Urtheile noch sehr aus einander gehend; während Proskowetz und Elsner es sehr günstig beurtheilen, ist das Urtheil von Vogel weniger günstig[1]. Nach König hat der Verein für Zuckerindustrie die Regierung um amtliche Prüfung der neuen Verfahren unter Zuziehung von Sachverständigen aus Kreisen der Industrie ersucht.

Boden.

Durch das Stürzen des Ackers wird unter anderem auch eine Durchlüftung des Bodens bewirkt[2]. Für die Fruchtbarkeitsverhältnisse des Bodens ist dies von grofser Bedeutung, da bekanntlich die Entwickelung der unterirdischen Organe der höheren Gewächse, sowie der dem Erdreich anvertrauten Samen und Früchte, gleichergestalt wie die Thätigkeit der bei der Zersetzung der organischen Bodenbestandtheile betheiligten niederen Organismen von den disponiblen Luft- resp. Sauerstoffmengen in hohem Grade abhängig ist. Im Allgemeinen mufs also das Bestreben darauf gerichtet sein, den Zutritt der atmosphärischen Luft zur Ackererde in möglichst vollkommener Weise herbeizuführen. Die Durchlüftbarkeit des Bodens wird in einem aufserordentlichen Grade von dem Korndurchmesser beherrscht und zwar in der Weise, dafs dieselbe mit der Gröfse der Bodenelemente zu- und abnimmt, mit der Zunahme des Feuchtigkeitsgehaltes wird die Durchlüftung des Bodens in gleichem Mafse vermindert. Besonders werden die thon- und humusreichen, die an Colloidsubstanzen reichen Böden schon bei einem Wassergehalt für Luft undurchlässig, welcher mehr oder weniger tief unter dem Sättigungspunkt liegt. Da im

[1]) Dunbar: Zur Frage über die Natur und Anwendbarkeit des biologischen Abwässer-Reinigungsverfahrens, insbesondere des Oxydationsverfahrens siehe: Deutsche Vierteljahrsschr. f. öffentl. Gesundheitspflege 31, Heft 4 (1899). — [2]) Wollny in Fühling's landw. Ztg. 1899, S. 379.

Krümelzustande die Ackererde bedeutend durchlässiger für Luft ist als bei pulverförmiger Beschaffenheit, ist die Herstellung der Krümelstructur an erster Stelle ins Auge zu fassen. Für die Ausnützung der Düngung ist die Durchlüftbarkeit des Bodens insofern von Belang, als der Zerfall der organischen Stoffe in dem Stalldünger in hervorragender Weise von derselben beherrscht wird.

Für den Fall, dafs der Boden von Hause aus oder in Folge der mechanischen Bearbeitung, resp. der Wirkungen des Winterfrostes der Luft in einer solchen Weise zugänglich sein sollte, dafs ein mit einem Verluste an Nährstoffen (durch Auswaschung bezw. Verflüchtigung) verknüpfter, übermäfsig schneller Verlauf der Zersetzung der organischen Stoffe zu befürchten wäre, müssen natürlich Mittel angewendet werden, welche geeignet sind, die Luftzufuhr innerhalb gewisser Grenzen zu beschränken. Für die grobkörnigen Böden würde in dieser Hinsicht die Mischung derselben mit feinerdigen Materialien (Lehm, Thon, Mergel u. s. w.) empfehlenswerth sein, während bei Ackererden, welche einen zu hohen Grad von Lockerheit besitzen, das Zusammenpressen der Masse mit Hülfe von mehr oder weniger schweren Walzen angezeigt erscheint.

Bezüglich des Einflusses der Farbe des Bodens auf dessen Fruchtbarkeitsverhältnisse hat Wollny[1]) gefunden:

1. dafs das Wachsthum der Pflanzen bei genügendem Feuchtigkeitsvorrath und unter sonst gleichen Verhältnissen, sowie in einem kälteren Klima um so mehr gefördert ist, je dunkler die Farbe des Bodens;

2. dafs dagegen bei mangelnder Feuchtigkeit und in einem warmen Klima das Productionsvermögen der Gewächse sich um so günstiger gestaltet, je heller das Erdreich gefärbt ist.

Diejenigen Böden werden im Naturzustande von einer dunkleren Farbe am meisten profitiren, bei welchen relativ geringe Mengen von Humus und Eisenoxyd zur Hervorbringung der günstigen Farbe erforderlich sind.

Die Fortschritte[2]) in der deutschen Bodencultur ergeben sich deutlich aus dem Vergleich der Anbaustatistik, die im 1899er Statistischen Jahrbuch publicirt wird. Hiernach hatten sich innerhalb zehn Jahren, von 1888 bis 1897, die Anbauflächen in folgender Weise geändert: 13 302 000 ha Hauptgetreidearten (Roggen, Weizen, Gerste, Hafer) im Jahre 1888 zu 13 553 000 ha im Jahre 1897 und Kartoffeln 2 926 000 ha zu 3 067 000 ha im Jahre 1897. Diese Statistik ist ein gutes Zeugnifs für die Widerstandsfähigkeit und Thatkraft der deutschen Landwirthschaft, die trotz aller Un-

[1]) Blätter f. Zuckerrübenbau 9, 133 (1899). — [2]) Landw. Wochenschr. d. Prov. Sachsen 1899, S. 462.

gunst der Zeiten beharrlich auf der Bahn der intensiven Bodencultur fortgeschritten ist. In anderen Ländern hat die Landwirthschaft der modernen Wirthschaftspolitik nicht Stand gehalten, so in der Schweiz und in England. In England hat das Pflugland von 18,2 Millionen Acres (1 Acre = 40,476 a) in den Jahren 1871 bis 1875 bis auf 16,5 Millionen im Jahre 1891, also um 1,7 Millionen Acres abgenommen, und rund die Hälfte des landwirthschaftlichen Geländes ist Weideland geworden. Selbst ein theilweiser Uebergang von der intensiven Körnerwirthschaft zur extensiven Weidewirthschaft aber entspricht keineswegs gesunden Wirthschaftsverhältnissen; denn er bedeutet nicht einen Fortschritt, sondern einen Rückschritt in der Bodencultur.

Ob die deutsche Landwirthschaft die bisher verfolgten Bahnen dauernd wird innebehalten können, das wird wesentlich davon abhängen, ob die staatliche Wirthschaftspolitik zur vollen Erkenntnifs der hohen volkswirthschaftlichen Bedeutung des heimischen Ackerbaues zurückkehren wird.

Düngung.

Trotz der angestrengtesten Arbeiten und der ernsthaftesten Bemühungen verschiedener Forscher ist es bisher noch nicht gelungen, eine wirklich beste Conservirung des Stalldüngers zu erzielen. Rogóyski[1]) benutzte als Conservirungsflüssigkeit für Stalldünger Kieselfluorwasserstoff- und Schwefelsäure im Gemisch und konnte damit eine gute Wirkung beobachten. Auch Aetzkalk erwies sich vortheilhaft, doch konnte durch Bedecken des mit Aetzkalk conservirten Düngers, mit Erde, keine besondere Wirkung erzielt werden. Das Behandeln des gewöhnlichen Düngers mit Erde rief eine Zunahme an unlöslichen Stickstoffverbindungen hervor und wirkte dementsprechend im Boden. Als wirksamer Nährstoff für die Pflanzen erwies sich nur der Harnstickstoff. Die günstigste Wirkung der benutzten Conservirungsmittel war also nur die, dafs sie den Verlusten an Harnstickstoff in gröfserem oder geringerem Mafse entgegen wirkten. — Aehnliche Versuche hat Märcker schon vor einigen Jahren ausgeführt, und ist darüber bereits Bericht erstattet worden (siehe frühere Jahrgänge dieses Jahrbuches). — Im zweiten und dritten Bericht der Versuchswirthschaft Lauchstädt wird über die neuerdings erhaltenen Ergebnisse der Stalldüngerwirthschaft berichtet. Die ausgeführten Feldversuche liefern den Beweis, dafs die Schwefelsäurebehandlung einen guten und sicheren Gewinn abwarf, dafs dagegen durch die Anwendung des zu theuren „Sulfarins" der Gewinn illusorisch wurde. Besonders dankbar erwies sich der Flachstalldünger für

[1]) Zeitschr. f. landw. Versuchsw. in Oesterreich 1895, S. 391 ff.

Schwefelsäurebehandlung, während der Tiefstalldünger, dessen Ertrag schon so hoch war, daſs er wohl nicht mehr viel steigerungsfähiger sein konnte, durch Behandlung mit Schwefelsäure keinen Erfolg zeigte. — Die Erfolge der Behandlung des Stalldüngers mit einem 18 proc. kohlensauren Kalk enthaltenden Mergel in einer solchen Menge, daſs auf den Stalldünger 5 Proc. kohlensaurer Kalk in Form von Mergel kamen und dazu 2 Proc. Torfstreu, auf den Dünger gerechnet, waren bezüglich der Conservirung des Düngers gute zu nennen. Im Anschluſs an die Ergebnisse der verschiedenen Stalldünger-Conservirungsversuche giebt Märcker noch specielle Vorschriften für die Behandlung des Stalldüngers bekannt. — Die Vortheile der Holdefleiſs'schen[1]) Düngerbehandlung mit Kalisalz erscheinen uns sehr zweifelhaft, dagegen können wir seinen übrigen Ausführungen[2]) nur beipflichten. Das erste und wichtigste bei der Düngerbehandlung ist die mechanische Pflege, durch welche auch auf der Düngerstätte die schlimmsten, sonst entstehenden Verluste im Wesentlichen vermieden werden können. Aber auch bei bester mechanischer Pflege finden noch durch verhängniſsvolle Gährungen Verluste statt, deren Gröſse Veranlassung geben muſs, an Maſsregeln zu denken, um sie zu verhindern.

Auch diese Verluste können durch besondere Conservirungsmethoden zum gröſsten Theile verhindert werden.

Die Anwendung dieser besonderen Maſsregeln ist in jedem Falle eine Frage der praktischen Durchführbarkeit und des Rechenstiftes.

Man sorge, wie Deiſsmann[3]) sehr richtig sagt, bei der Anlage von Ställen und Düngerstätten zunächst für wasserdichte Böden, die auch eine Vorbedingung einer hinreichenden Desinfection sind. Ebenso wie der Stall soll auch die Düngerstätte einen durchaus wasserdichten Boden haben, damit nicht werthvolle Stoffe im Untergrunde verloren gehen und keine sonstigen Gefahren, wie Vergiftungen nahe liegender Brunnen, eintreten. Wasserdichte Böden lassen sich mit wenigen Mitteln leicht herstellen.

Als Endergebniſs aus den zahlreichen neuesten Versuchen über die zweckmäſsigste Aufbewahrung des Stalldüngers glaubt König[4]) den Schluſs ziehen zu dürfen: „Abhaltung von Luft, Licht und Regen", also dieselbe Regel, welche er schon vor 20 Jahren auf Grund von Versuchen aufgestellt hatte. Alle Conservirungsmittel nützen nichts, wenn diese Regel nicht beobachtet würde oder wenn sie ohne diese Regel nützen, so müſsten sie in solchen

---

[1]) Mitth. aus d. landw. Institut Breslau. — [2]) Landw. Wochenschr. d. Prov. Sachsen 1900, Nr. 2. — [3]) Fühling's landw. Ztg. 1899, S. 645. — [4]) Ibid. 1899, S. 256.

Mengen zugesetzt werden, dafs dadurch die Verrottung des Stallmistes leidet und dieser Nachtheil den Vortheil wieder aufhebt.

Auf Grund der von ihm und Krüger ausgeführten Vegetationsversuche sprach Schneidewind[1]) die Ansicht aus: dafs auch der in Folge einer frischen Stallmistdüngung herbeigeführten Salpeterzersetzung eine gröfsere Bedeutung in der Praxis zukomme. Wenn diese bei Vegetationsversuchen mehr zum Ausdruck käme als im freien Lande, so sei der Grund hierfür die höhere Temperatur, die günstigeren Wasserverhältnisse und vor Allem auch die bessere Vertheilung der Düngersubstanzen in den Vegetationsgefäfsen. Dafs nun der Salpeterzersetzung bei Anwendung von frischem Stalldünger, wenn sie auch nicht so zum Ausdruck kommt wie bei Vegetationsversuchen, unter den in der Praxis obwaltenden Verhältnissen eine gröfsere Bedeutung zuzuschreiben ist, zeigt ein von Krüger und Schneidewind in der Versuchswirthschaft Lauchstädt mit Senf ausgeführter Feldversuch, bei dem in Folge einer frischen Stallmistdüngung von 500 m-Ctr. pro 1 ha 15,6 kg Salpeter-Stickstoff innerhalb von fünf Wochen zerstört bezw. in unlösliche Formen übergeführt wurden. Noch gröfser wären nach Ansicht von Schneidewind die Salpeterverluste gewesen, wenn der Harn bezw. Salpeter mit dem Koth-Stroh gemischt und nicht, wie es bei den Versuchen geschah, nach Untergrabung des Koth-Strohs auf den Boden eben aufgegeben worden wäre. Des Weiteren sind in der Versuchsstation Halle Versuche über die Verrottung von Koth-Stroh ohne Harn angestellt. Eine gute Verrottung von Koth-Stroh kann auch bei Ausschlufs von Harn eintreten, wenn ein Durchfeuchten des Koth-Strohgemisches mit Wasser stattfindet. Ein derartiges Koth-Strohgemisch wirkt im Gegensatz zu dem frischen ausgezeichnet. Zu bedauern ist, dafs sich einer getrennten Aufbewahrung, bei welcher der werthvolle Harnstickstoff leicht erhalten werden könne, und zu gleicher Zeit eine gute Wirkung von Koth und Stroh sich erzielen lasse, so viele technische Schwierigkeiten in den Weg stellen.

Für die Anwendung von Gründüngung in besseren Böden giebt Märcker[2]) auf Grund seiner Feldversuche in Lauchstädt folgende Regeln: „Die Gründüngung wird am besten von Zucker- und Futterrüben, Kartoffeln, Möhren u. s. w. verwerthet. Mit solchen Erfolgen konnte die Gründüngung nach Roggen und den früher reifenden Sommergerstensorten (Hanna und Chevalier) ausgeführt werden. Vor Allem aber eignete sich dazu die Wintergerste. In dem Löfslehmboden bewährte sich am besten ein Gemisch von Pferdebohnen, Victoria-Erbsen und grauen Wicken. Dieses

---

[1]) Chem.-Ztg. Nr. 80, S. 849. — [2]) Zweiter und dritter Bericht der Versuchswirthschaft Lauchstädt.

Gemisch wird im Spätherbst untergepflügt. Das Unterpflügen im Frühjahr hat jedoch bei Zuckerrüben keinen Vortheil, sondern einen kleinen Verlust gebracht. Nach den das Feld später räumenden Feldfrüchten kann man mit Vortheil Zottelwicke und Inkarnatklee anbauen, und doch dürfte es nützlich sein, den in die Stoppeln bestellten Stickstoffsammlern eine Kaliphosphatdüngung auf den Weg zu geben. Die darauf folgenden Feldfrüchte können eine Phosphorsäuredüngung und in leichteren Bodenarten auch eine Kalidüngung nicht entbehren. Wenn die Gründüngung sehr gut gerathen ist, bedarf es einer Stickstoffdüngung für die folgenden Pflanzen kaum. Von den Stoppeln und Wurzeln der abgeernteten Stickstoffsammler wurde für die im Frühjahr folgenden Zuckerrüben einiger Erfolg erzielt, dagegen eine Fehlernte von Kartoffeln gemacht (über Gründüngung siehe auch unter Zuckerfabrikation).

Die Thomasschlacke wird jetzt durch Zumischung von Kieselsäure (Sand) zur geschmolzenen Schlacke verbessert und leichter löslich in den citronensäurehaltigen Lösungsmitteln gemacht. Hierher gehört auch das Wolters-Phosphat (zusammengeschmolzen mit Stafsfurter Kalisalz), welches von Märcker geprüft und das Wiborgh-Phosphat (mit Soda), welches von Nilson geprüft wurde. Die Phosphorsäure im Knochenmehl wird nach dem Vorschlage Märcker's durch einen Zusatz von Schwefelsäure löslicher gemacht; derartige Präparate werden als halb aufgeschlossene Knochenmehle in den Handel gebracht. Ueberdies wird noch wie früher das gedämpfte Knochenmehl empfohlen. Von den stickstoffhaltigen Düngemitteln sind der Damara-Land-Guano und das Geestemünder Fischmehl als neue Erscheinungen zu erwähnen. Von den kalihaltigen Düngemitteln wird neuerdings ein 40 proc. und noch höher procentiges Kali empfohlen.

Ueber die giftige Wirkung von Perchlorat im Chilisalpeter liefern Tacke[1]) und Immendorf einen neuen Beitrag. Sie konnten beobachten, dafs schon bei einem Gehalt von 0,38 Proc. Perchlorat deutliche Vergiftungserscheinungen auftraten, also bei Verwendung von Mengen, die speciell für Hochmoorboden durchaus nicht als grofs zu bezeichnen sind. Die beiden Versuchsansteller halten es nicht für ausgeschlossen, dafs auch Chilisalpeter mit noch geringerem Gehalt an Perchlorat im Hochmoor Schädigungen hervorrufen, die zwar nicht unmittelbar sichtbar zu sein brauchen, aber eine Hemmung des Wachsthumes und eine Erniedrigung der Erträge verursachen können. Sie rathen deshalb auf Hochmoor zu Roggen einen Salpeter zu benutzen, welcher Perchlorat überhaupt nicht enthält (Märcker's, Wagner's und anderer Forscher Beobachtungen, siehe frühere Jahrgänge des Jahrbuches).

---

[1]) Mitth. des Vereins zur Förderung der Moorcultur 1899, Nr. 12.

Thierphysiologie.

Als ein neues Futtermittel hat sich seit einigen Jahren das Melassetorfmehl ziemlich gut eingeführt. Trotz der verschiedenen Annehmlichkeiten, welche die Melasseverfütterung durch obiges Futtermittel bietet, glaubt doch Vibrans-Wendhausen[1]) aus bestimmten Gründen dagegen auftreten zu müssen und empfiehlt den Landwirthen die Melasse in folgender Reihenfolge einzukaufen: entweder als Melasseschnitzel, als grüne Melasse (wobei gewisse Vorsicht zu beobachten ist!), oder als Gemisch mit wirklichen Futterstoffen unter Angabe des Gehaltes an Melasse und an Futterstoffen. — Ueber günstige Erfolge mit Torfmehlfutter berichtet unter anderem Paehlig[2]). — Barth[3]) u. A. konnten nach angestellten Fütterungsversuchen mit Torfmelasse an das Ministerium berichten, dafs, wenn neben der Torfmelasse im Futter noch die erforderliche Menge Eiweifsstoffe gegeben wird, dieselbe als ein gut bekömmliches, gern gefressenes Futtermittel anzusehen ist, welches erfolgreich in der Wirthschaft angewendet werden kann. Namentlich scheint die Torfmelasse auf die Vermehrung des Körpergewichtes der Thiere einen sehr günstigen Einflufs auszuüben.

Bei Fütterungsversuchen in Lauchstädt[4]) konnte beobachtet werden, dafs die Melasse in Vermischung mit Torf die gleichen Wirkungen gehabt hat, wie im Gemisch mit Kleie. Eine specifisch günstigere Wirkung durch Melassetorf allein konnte nicht festgestellt werden. Ferner wurde daselbst noch ein Gemisch der Melasse mit Maiskeimen geprüft und zwar im Vergleiche mit Maisschrot. Der Erfolg dieser Fütterung fiel zu Gunsten des Melasse-Mischfutters aus, welches sich bei der Mästung von Lämmern aufserordentlich bewährte, aufserdem war die Beschaffenheit des Schlachtgutes eine erheblich bessere. — Maiskeim-Melasse hat auch Schulze[5]) und zwar durch Fütterungsversuche mit Milchvieh geprüft. Seine Versuche zerfallen in vier Perioden, in welchen das zu prüfende Futter namentlich mit Futterrüben und Weizenkleie verglichen wurde. Die Ergebnisse zeigten, dafs bei der Fütterung von Maiskeim-Melasse in jeder Hinsicht derselbe Erfolg erzielt wurde, wie bei der Fütterung von Futterrüben und Weizenkleie. Da die beiden letzten Futtermittel anerkannt gut für Milchvieh sind und Maiskeim-Melasse sich bei allen völlig gleichwerthig erwies, so kommt Schulze zu dem Ergebnifs, dafs die Maiskeim-Melasse für viele Fälle „als ein gutes leistungsfähiges, haltbares und bekömmliches, auch gern genommenes Milchviehfutter ins Auge zu fassen sei". — Einen

[1]) Blätter f. Zuckerrübenbau 1899, S. 27. — [2]) Milch.-Ztg. 1899, Nr. 11. — [3]) Blätter f. Zuckerrübenbau 1899, S. 381. — [4]) Zweiter und dritter Bericht der Versuchswirthschaft Lauchstädt von Märcker. — [5]) Fühling's landw. Ztg. 1899, Heft 14.

weiteren Beitrag zu dem bekannten Streite wegen des Ueberganges des Futterfettes etc. in die Milch theilt Hagemann[1]) mit:

1. dafs der procentische und absolute Fettgehalt der Milch nicht vom verdauten Fett der Nahrung abhängig ist;

2. dafs die Milchmenge und der Fettgehalt derselben vorläufig noch von unbekannten Reizstoffen abhängig sind, welche theils auf einen hohen procentischen Fettgehalt, theils auf eine grofse Milchergiebigkeit, vielleicht auch auf beides hinwirken;

3. dafs ein Uebergang der die Sesamölreaction bedingenden Substanz in die Milch der mit Sesamöl gefütterten Kühe nicht stattfindet.

Pflanzenphysiologie.

Ueber den Einflufs der Lichtfarbe auf das Wachsthum der Pflanzen hat Flammarion[2]) gearbeitet und hat bei seinen Versuchen zunächst den Einflufs der blauen, rothen und grünen Strahlen, erzeugt in Warmhäusern durch entsprechende Gläser, studirt und Mais, Erbsen, Schlingpflanzen etc. zu den Versuchen herangezogen; daneben wurden dieselben Pflanzen in einem gewöhnlichen Treibhause, welches volle Beleuchtung hatte, zum Vergleich beobachtet. Im Allgemeinen war die Entwickelung im weifsen und rothen Warmhause am gröfsten, dann folgte das grüne und blaue Warmhaus. Bohnen z. B. blühten auf, trugen Früchte unter weifsem und rothem Licht, nicht aber im grünen und blauen. Das Wurzelsystem der jungen Pflanzen war überhaupt im rothen Warmhause sehr dürftig entwickelt, im blauen Warmhause war überhaupt fast gar kein Wurzelsystem vorhanden. Flammarion erforschte nun weiter die Wirkung des Lichtes hinsichtlich der Färbung verschiedener Gewebe von Blüthen, Blättern etc., indem er sich neben den Glashäusern auch absolut einfarbiger Auflösungen (diese Lösungen wurden in besondere Gefäfse gegeben etc.) bediente, so wurde z. B. spanischer Flieder im weifsen Glashause blafsroth, im rothen, grünen und blauen Glashause ganz weifs; weitere Versuche ergaben ferner, dafs es möglich ist, die Gestalt, Gröfse und Farbe der Blätter der Pflanzen bei Verwendung verschieden gefärbten Glases zu ändern. Das Licht ist also ohne Hülfe eines anderen Factors fähig, die Pflanzen zu verändern.

Ueber Alinit und Nitragin ist bereits verschiedenes in den früheren Jahrgängen dieses Jahrbuches berichtet worden. Jetzt seien noch einige neue Veröffentlichungen erwähnt, weil uns die Nutzbarmachung des elementaren Stickstoffs der Luft durch Bacterienarten zu wichtig erscheint und weil sich über diese Angelegenheit

---

[1]) Deutsche landw. Wochenschr. 18, 124. — [2]) Deutsche Wochenschr. 1899, S. 35; daselbst nach Wiener landw. Ztg. 1899, Nr. 45.

schon ein bedeutendes Literaturmaterial angehäuft hat. Ueber die Nitraginimpfungen spricht sich Frank[1]) ungünstig aus. Die Ergebnisse der zusammengestellten Untersuchungen sind folgende:

„Es ist möglich, durch Impfung des Ackerbodens mit den künstlich gezüchteten Leguminosenbacterien, wie sie im Nitragin enthalten sind, die Entwickelung der Leguminosen zu befördern. Es fehlt aber diesem künstlichen Präparate etwas, was bei den natürlich gewachsenen Leguminosenbacterien vorhanden ist, und auf dessen Mangel eben die vielen Mifserfolge der Nitraginimpfung, besonders im Vergleich mit der Naturimpfung mittelst Impferden, beruhen müssen. An der Lebensfähigkeit der im Nitragin enthaltenen Bacterien ist nicht zu zweifeln. Denn in dem Medium dieses Präparates sind die Leguminosenbacterien künstlich zu starker Vermehrung gebracht worden, und man kann sich davon überzeugen, dafs dieselben in dem käuflichen Nitragin auch vermehrungsfähig geblieben sind. Somit sieht man sich veranlafst, daran zu denken, dafs die künstlich gezüchteten Bacterien in ihrer Lebenskraft, besonders in ihrer Wirkungskraft auf die Leguminosenpflanze, geschwächt sind. Es würde dies der analoge Zustand sein, den man bei den krankheitserregenden Bacterien als Verlust ihrer Virulenz bezeichnet."

Dieses ist jedoch nach Nobbe und Hiltner[2]) durchaus nicht der Fall; der Grund für die Mifserfolge ist vielmehr ein ganz anderer. Es ist durch die fortgesetzte künstliche Ernährung der Erbsenbacterien auf Erbsengelatine schliefslich so weit gekommen, dafs die Bacterien nicht nur energischer auf Gelatine wuchsen, sondern auch einen aufserordentlich hohen Grad von „Virulenz" in der Pflanze erlangten. In den weiteren Ausführungen machen diese beiden letzten Forscher auf verschiedene Beobachtungen ihrerseits aufmerksam und empfehlen unter Berücksichtigung dieser von ihnen beobachteten Verhältnisse eine neuere Methode der Impfung. Sie betonen besonders, dafs die von ihnen als kritisch bezeichnete Zeit zwischen der Impfung und dem Eindringen der Bacterien in die Wurzeln möglichst abgekürzt werde. Eine solche Verkürzung würde sich erreichen lassen: 1. Bei der Samenimpfung, indem man das feucht gehaltene Gemisch der nach Vorschrift geimpften Samen mit Erde nicht sofort zur Aussaat bringt, sondern erst nach 12 bis 24 Stunden. 2. Bei der Bodenimpfung, indem die mit den Bacterien und etwas fein zerschnittenem Leguminosenheu vermischte Erde erst nach dem Auflaufen der Pflänzchen auf das Feld gestreut würde.

Ein ähnliches Bacterien-Düngemittel, Alinit, wurde zuerst von Caron angewendet und wird jetzt von den Farbwerken in Elber-

[1]) Landw. Versuchsst. 51, 441 (1899). — [2]) Ibid. 51, 447.

feld in den Handel gebracht. Ueber die Verwendbarkeit des Caron'schen Alinits haben die Versuche von Schneidewind und Krüger[1]) weitere Aufschlüsse gebracht. Sie glaubten sich berechtigt, da in keinem der von ihnen ausgeführten Versuche ein deutlich zu Gunsten der Anwendung des Alinits sprechender Ausfall eintrat, aus ihren Versuchen im Zusammenhang mit anderen exacten Versuchsergebnissen den Schlufs zu ziehen, dafs das Alinit, so verlockend sein Princip und seine Anwendung erscheinen, leider kein der Praxis zu empfehlendes Präparat ist. — Märcker[2]) konnte in Lauchstädt mit dem Alinit und dem Nobbe'schen Nitragin keine günstigen Ergebnisse feststellen, doch glaubt er beiden Präparaten nicht jede Wirkung absprechen zu müssen und will noch erst weitere Versuche anstellen, ehe er zu einem abschliefsenden Urtheile kommt. — Dehérain[3]) ist der Ansicht, dafs die stickstoffsammelnden Bacterien immer im Boden vorhanden sind, dafs daher eine künstliche Vermehrung derselben durch Nitragin oder Alinit überflüssig ist und dafs vielmehr nur dann erhöhte Erträge zu erwarten sind, wenn den Pflanzen und Bacterien geeignete Nährstoffe, hauptsächlich Humussubstanzen zur Verfügung gestellt werden. — Neuere Versuche mit Alinit auf Veranlassung der Deutschen Landwirthschafts-Gesellschaft werden von der Versuchsstation Halle in Angriff genommen und wir hoffen beim nächsten Erscheinen dieses Jahrbuches darüber berichten zu können.

Ueber die Stoffaufnahme der Pflanzen aus dem Boden mit verschiedenem Sandgehalte hat Grofs[4]) feststellen können, dafs das Verhältnifs, in welchem die einzelnen Nährstoffe an der Erzeugung von Pflanzenmassen theilgenommen haben, immer das gleiche bleibt, und dafs die Ausnutzung eines jeden Nährstoffs um so gröfser ist, je ärmer der Boden an Lehm ist. Die leichten, sandigen mit geringerer Absorptionskraft ausgestatteten Bodenarten bedürfen deshalb nicht allein ihrer natürlichen Nährstoffarmuth wegen eine reichere Zufuhr von Pflanzen-Nährstoffen, sondern auch deshalb, weil sie von den Pflanzen im erhöhten Grade ausgenutzt werden.

Ueber die Ursache des Lagerns des Getreides, jener sehr gefürchteten Erscheinung, äufserte sich Gisevius[5]) und stellt nach seinen eingehenden Versuchen für die Praxis folgende zwei beachtenswerthe Sätze auf: 1. Die Auswahl widerstandsfähiger Sorten ist ein Mittel zur Bekämpfung des Lagerns. 2. Bei Breitsaat können wir durch geringere Saatmengen dem Lagern nur wenig entgegenwirken, viel stärker durch die Einwirkung der Drillcultur

[1]) Landw. Jahrb. XXVIII, Heft 3 u. 4. — [2]) Zweiter und dritter Bericht der Versuchswirthschaft Lauchstädt. — [3]) Chem.-Ztg. 1899, Repert. 28, S. 275. — [4]) Fühling's landw. Ztg. 1899, Heft 8, S. 291. — [5]) Westpreufs. landw. Mitth. 1899, Nr. 46.

bezw. bei Drillsaat besser durch vermehrte Drillweite als durch geringe Saatmengen.

Ueber den Gesammtgetreidebedarf Deutschlands hat v. Rümker[1]) statistische Erhebungen angestellt und kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Schlufs, dafs es Deutschland nicht nur physisch möglich ist, seinen Bedarf an Getreide durch eigenen Anbau zu decken und somit die jetzt ca. $^1/_{10}$ des Bedarfes betragende Einfuhr überflüssig zu machen, sondern dafs auch zu hoffen ist, dafs dies allmählich besonders durch sorgfältige Auswahl von ertragreichem Saatgut gelingen werde. Der Verfasser betont aber, dafs, damit dies von den Landwirthen ausgeführt werde, erforderlich ist, dafs durch irgend welche Mafsregeln der Getreidebau wieder lohnend gemacht werde; in diesem Falle werde der genügende Anbau erfolgen.

---

[1]) Mitth. d. landw. Instituts d. königl. Univ. Breslau, Heft II.

Metallurgie.

Von

E. F. Dürre und **Fr. v. Kügelgen.**

Allgemeines.

Im verflossenen Jahre hat sich die Metallurgie in günstigster Weise weiter entwickelt. In erster Linie wurde natürlich daran gearbeitet, die bestehenden Processe zu vereinfachen, die Apparate zu verbessern und zwecks gröſserer Leistungsfähigkeit so viel als möglich zu vergröſsern, dann aber sind auch wichtige Neuerungen zum Theil vorgeschlagen, zum Theil schon in die Praxis eingeführt worden.

Die Elektricität scheint sich immer mehr in den Dienst der Metallurgie zu stellen. Auf der Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft in Göttingen hat Borchers einen hochinteressanten Vortrag über den gegenwärtigen Stand der elektrochemischen Technik gehalten. Aus den vorgelegten ausführlichen Tabellen ist zu ersehen, daſs die Elektrochemie auch in der Metallurgie sich schon ein recht bedeutendes Feld erobert hat[1]).

Auch in der magnetischen Aufbereitung sind in letzter Zeit Fortschritte gemacht worden, welche für die Erzaufbereitung von hervorragender Bedeutung sind. In einer beachtenswerthen Abhandlung von Langguth[2]) wird die Entwickelung der magnetischen Aufbereitung besprochen. Nachdem schon in den 80er Jahren die Grundsätze der modernen magnetischen Aufbereitung, welche auf Concentrirung der Magnetfelder mittelst keilförmig sich verjüngender Polschuhe und auf der Anwendung von verschieden starken elektrischen Strömen zur Erregung der Magneten beruht, von hervorragenden Gelehrten ausgearbeitet worden war, hat sie erst durch den Amerikaner Wetherill Eingang in die Praxis gefunden.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 61. — [2]) Ibid. 1899, Nr. 23, S. 321.

Jetzt stehen sich schon ganz verschiedene Aufbereitungsprincipien, verschiedene Trennungsverfahren gegenüber. Zahllosen Minerallagerstätten mit Mineralcombinationen solcher Art, dafs ihre Verwendung bisher fast ausgeschlossen war, eröffnet sich ein weites Feld. Für solche Lagerstätten kommt die magnetische Separation entweder allein oder in Verbindung mit nasser Aufbereitung in Frage.

Bezüglich der Anwendung von flüssiger Luft ist eine Abhandlung von Hering[1]) zu erwähnen. Letzterer führt aus, dafs das Verfahren Linde's, Luft zu verflüssigen, sowohl für die ganze Feuerungstechnik, als auch für den Bergbau und die Metallurgie von aufserordentlichem Werth zu werden verspräche, zumal dann, wenn es gelingt, die Erzeugungskosten für Linde-Luft noch wesentlich zu vermindern.

Literatur: Das Werk von E. F. Dürre: „Vorlesungen über allgemeine Hüttenkunde“, das in seiner ersten Hälfte am Ende des Jahres 1897 erschien, ist nun im verflossenen Jahre vollendet worden. Die Anordnung und Behandlung des Stoffes, sowie die Bedeutung des Werkes ist schon in diesem Jahrbuch bei Erscheinen des ersten Theiles besprochen worden. Der zweite Theil, der das Werk beschliefst, enthält aufser dem Abschlufs der vierten Vorlesung noch zwei Vorlesungen, welche die Erzeugung der in der Hüttenkunde allgemein wirksamen Energieformen und die Lehre von den Apparaten zur Ausführung der Hüttenprocesse behandeln[2]).

In Hofmann's Metallurgy of Lead and the Desilverisation of Base Bullion, dessen fünfte Auflage im verflossenen Jahre erschienen ist, liegt ein Werk ersten Ranges vor. Der Verfasser hat durch Besuche der Hütten und durch persönliche Aussprache mit Betriebsleitern und Leuten der Praxis ein Material zusammenbringen können, das den Leser in umfangreichster Weise über den Stand des Bleihüttenwesens informirt und worin den grofsen Fortschritten, welche in den Vereinigten Staaten bei der Bleidarstellung und der Verarbeitung des Werkbleies sowohl hinsichtlich der Einführung neuer Processe und Apparate, als auch namentlich hinsichtlich der gewaltigen Steigerung der Production in den angewandten Apparaten besonders Rechung getragen wird. Der Verfasser veröffentlicht eine Menge werthvoller Analysen und

---

[1]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 290. — [2]) „Vorlesungen über allgemeine Hüttenkunde.“ Uebersichtliche Darstellung aller Methoden der gewerblichen Metallgewinnung, eingeleitet durch eine ausführliche Schilderung aller in Betracht kommenden Eigenschaften der Metalle und ihrer Verbindungen und abgeschlossen durch eine Uebersicht aller wichtigeren Apparate und Hülfsmittel. Bearbeitet von Dr. Ernst Friedrich Dürre. Halle, Wilhelm Knapp, 1899

ist in der Lage, die Apparate und Ofensysteme durch eine grofse Zahl detaillirter Abbildungen mit Angabe der Mafse zu illustriren[1]).

Bei der wachsenden Bedeutung, den der Cyanidprocefs für die Goldgewinnung bekommt, wird man das Erscheinen der „Practical Notes on the Cyanide Procefs“ von Bosqui freudig begrüfsen. Wenn dieses Buch auch keine erschöpfende Behandlung dieses so wichtigen Gebietes der Metallurgie darstellt, so ist es doch aus der Praxis hervorgegangen und stellt darum einen werthvollen Beitrag zur Literatur der Goldgewinnung dar[2]).

Von Ledebur's Eisenhüttenkunde ist die 3. Abtheilung der 3. Auflage erschienen und zeigt neben der zeitgemäfsen Vervollständigung in Form und Ausstattung die alten Vorzüge, welche das Werk zu einem unentbehrlichen Leitfaden des Praktikers gemacht haben, wenn auch hier und da eine etwas breitere Form der Darstellung und eine reichere Ausstattung der bildlichen Hülfsmittel zu wünschen gewesen wäre (Leipzig, Felix, 1900).

Die von Th. Beckert fortgesetzten A. v. Kerpely'schen Berichte (Arthur Felix 1899) sind im Vorjahre bis zur Bearbeitung des Jahres 1895 gelangt, also immer noch um vier Jahre im Rückstande geblieben, was hoffentlich bald ausgeglichen ist.

Metallurgie des Eisens.

Auf dem Gebiete des Eisenhüttenwesens ist im verflossenen Jahre eine rege Thätigkeit zu verzeichnen gewesen. Es ist mit rastlosem Fleifs daran gearbeitet worden, vorgeschlagene Neuerungen, Verbesserungen und Vereinfachungen in die Praxis einzuführen. Zahlreiche neue Vorschläge sind gemacht worden, deren praktische Durchführung noch der Zukunft überlassen bleibt und auch auf rein wissenschaftlichem Gebiete ist Manches gethan, um Zustände und Erscheinungen zu erklären, die bisher noch nicht verstanden werden konnten.

Die Production des Eisens ist dem entsprechend bedeutend gestiegen. Dieselbe betrug in den Vereinigten Staaten 13838634 gegenüber 11962317 m-Tonnen im Jahre 1898[3]), in Grofsbritannien 9543306 tons gegenüber 8769249 tons im Jahre 1898[4]), in Deutschland 8029305 gegenüber 7402717 m-Tonnen im Jahre 1898[5]). Die Steigerung der Production in den Vereinigten Staaten beträgt mithin fast 16 Proc.

---

[1]) The Metallurgy of Lead and the Desilverisation of Base Bullion. By H. O. Hofmann, Professor of Metallurgy, Massachussettes Institute of Technology. Fifth edition newritten and enlarged. New York and London. — [2]) Practical Notes on the Cyanid Procefs by Francis L. Bosqui. New York and London. — [3]) Stahl u. Eisen 1900, S. 229. — [4]) Ibid. 1900, S. 171. — [5]) Ibid. 1900, S. 164.

Eigenschaften des Eisens.

In dem Mafse, wie die Legirungen immer mehr an Bedeutung für die Technik gewinnen, ist auch die rein wissenschaftliche Erkenntnifs über das Wesen derselben fortgeschritten. Die noch in der Entwickelung begriffene Wissenschaft der „Metallographie“, welche sich zur Aufgabe gestellt hat, den Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung, dem mikroskopischen Gefüge und den physikalischen Eigenschaften der Metalllegirungen zu ermitteln, kann heute schon eine übersichtliche Anschauung dieser recht complicirten Verhältnisse ermöglichen.

Was die Anwendbarkeit der Metallographie des Eisens anbetrifft, so liegt ihr Hauptwerth darin, nicht die bestehenden chemischen Methoden zu ersetzen, sondern sie zu ergänzen, d. h. dort einzusetzen, wo die chemische Analyse den Aufschlufs versagt.

Auf diesem Gebiete sind mehrere Arbeiten zu erwähnen.

v. Jüptner[1]) hat über das Thema: Zusammenhang der chemischen Zusammensetzung und des mikroskopischen Gefüges mit den physikalischen Eigenschaften von Eisen und Stahl für den dritten internationalen Chemiker-Congrefs in Wien ein höchst interessantes Referat ausgearbeitet. In demselben bespricht er zunächst den Einflufs des Kohlenstoffs und der übrigen Bestandtheile und erläutert dann den Einflufs der thermischen und mechanischen Bearbeitung, sowie den Einflufs der verschiedenen Formen bezw. Verbindungen, in welchen die Bestandtheile des Eisens in letzterem auftreten. Hierauf wendet er sich dann zur Besprechung der mikroskopischen Bestandtheile des Eisens und des Einflusses, den sie auf die physikalischen Eigenschaften ausüben.

Die wichtigsten Gefügebestandtheile seien hier aufgezählt:

1. Der Ferrit, ein kohlenstofffreies oder nahezu kohlenstofffreies Eisen, tritt nur in kohlenstoffarmen Sorten auf.

2. Der Cementit, eine Ausscheidung von Eisencarbiden, $n Fe_3 C$, kommt nur in kohlenstoffreichem Stahl vor.

3. Der Martensit, wahrscheinlich eine Lösung von Eisencarbid in Eisen, der härteste Bestandtheil des Eisens, zeigt sich nur im Stahl, der bei über 600 bis 700° gehärtet wurde.

4. Der Perlit, ein Gemenge von Ferrit und Cementit, entsteht aus dem Martensit bei einer Temperatur von 600 bis 700°.

Interessant ist namentlich das Capitel, das über den Einflufs der Korngröfse auf die mechanischen Eigenschaften handelt.

Eine Ergänzung dieses Referats von Jüptner, welches mehr allgemein gehalten ist, bildet eine Arbeit von Heyn[2]): „Einiges über das Kleingefüge des Eisens“. Der Verfasser verbreitet

[1]) Stahl u. Eisen 1899, S. 237 u. 278. — [2]) Ibid. 1899, S. 709 u. 768.

sich über die beiden wichtigen Zweige der Metallographie, die Mikroskopie und jene Wissenschaft, welche die Erforschung der Vorgänge beim Erstarren der Legirungen zum Gegenstande hat, die Kryoskopie; er greift dann einige praktische Beispiele heraus, um zu zeigen, welchen Werth die Metallographie unter Umständen in der Praxis haben kann.

Glinz[1]) veröffentlicht die Ergebnisse, welche er bei der Prüfung eines beim Hartgufs verwendeten Holzkohlenroheisens auf chemischem, mechanischem und mikroskopischem Wege erhielt, sowie den Vergleich derselben mit den Prüfungsergebnissen zweier Koksroheisensorten.

Ueber Spannungen im gehärteten Stahl gröfseren Querschnitts verbreitet sich Thallner. Der Verfasser hat über dieses Thema auf der Bismarckhütte umfangreiche Studien gemacht, deren Beschreibung sowohl für den Theoretiker als auch für den Praktiker von gröfstem Interesse sind[2]).

Ueber die Wanderungsfähigkeit verschiedener Körper im Eisen stellten Arnold und M'Willian Versuche an, deren Ergebnisse sie dem Iron and Steel Institute vorlegten. Ledebur[3]) berichtet hierüber in Stahl und Eisen. Als wanderungsfähig erwiesen sich Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel und Nickel, während Mangan, Silicium, Chrom, Aluminium, Wolfram, Arsen, Kupfer diese Eigenschaft nicht hatten. Im Gegensatze zu Campbell fanden die Experimentatoren, dafs nicht nur das Eisenoxysulfür, sondern auch das sauerstofffreie Eisensulfür die Wanderung vom Kern nach aufsen vollzieht.

Interessant ist der wesentliche Unterschied bei der Kohlenstoff- und bei der Schwefelwanderung. Während der Kohlenstoff aus dem kohlenstoffreicheren Eisen zum Theil in das kohlenstoffärmere übergeht und sich in demselben vertheilt, so dringen bei der Wanderung des Eisensulfürs und Eisenoxysulfürs diese Verbindungen durch das glühende Eisen wie durch ein Filter und werden an seiner Aufsenseite wiedergefunden.

Die Frage nach den Beziehungen zwischen den magnetischen Eigenschaften des Eisens und der chemischen Zusammensetzung harrt noch ihrer Lösung, doch fehlt es nicht an Versuchen, in diese so verwickelten Verhältnisse Licht hineinzubringen.

Ueber magnetische Untersuchungen handelt eine für den Hüttenmann sehr werthvolle Arbeit von Dr. E. Schmidt[4]). Der Verfasser giebt in grofsen Zügen eine Uebersicht über das die Hüttenleute besonders Interessirende auf diesem Gebiete. Die

---

[1]) Stahl u. Eisen 1899, S. 1061. — [2]) Ibid. 1899, S. 318. — [3]) Ibid. 1899, S. 617. — [4]) Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 205, 249, 305, 393, 493.

Arbeit ist in drei Theile getheilt, von denen die beiden ersten die gebräuchlichsten magnetischen Grundbegriffe und die gebräuchlichsten magnetischen Untersuchungsmethoden behandeln. Im dritten Theile sind die für den Hüttenmann wichtigen Ergebnisse dieser Untersuchungsmethoden hervorgehoben, wobei besonders diejenigen Ergebnisse Beachtung finden, welche sich mit den Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung, der mechanischen Bearbeitung und dem magnetischen Verhalten des Eisens beschäftigen.

Eine interessante Arbeit von Kamps[1]) behandelt im Anschlufs an die neueren Untersuchungen namentlich über das Wesen der Stahlhärtung, sowie über das Kleingefüge des Eisens den Einflufs des Ausglühens auf die magnetischen Eigenschaften von Flufseisenblechen.

Ueber Versuche mit Eisenanstrichen wird in der englischen Zeitschrift „Engineer“ berichtet. Dieselben zeigen die Ueberlegenheit der Farben, welche Bleimennige enthalten, sobald die damit bestrichenen Flächen theilweise in Wasser getaucht werden. Als nächstes Schutzmittel kommt Zinkoxyd in Betracht[2]).

Ueber die Ausdehnung von Eisen und Stahl bei hohen Temperaturen hat Le Chatelier neuerdings Beobachtungsreihen veröffentlicht nach Versuchen, die er unter Mitwirkung von Chantepic ausgeführt hat[3]).

Unter den Mittheilungen aus dem Eisenhüttenlaboratorium sind nachstehende hervorzuheben:

Bei der Fällung der Schwefelsäure aus Lösungen, welche viel Ferrichlorid enthalten, zeigt sich, dafs das $BaSO_4$ stets einen Gehalt von Eisenoxyd hat. Um das zu verhindern, reducirt Meinike die Lösung mit metallischem Zink und empfiehlt dieses Verfahren zur Bestimmung geringer Mengen von Schwefel bezw. Schwefelsäure neben grofsen Eisenmengen in Erzen, Kiesabbränden und im Eisen[4]).

Riemer beschreibt die Jodtitrationsmethode zur Bestimmung des Schwefels im Roh- und Flufseisen. Nach Ansicht des Verfassers ist diese Methode jeder anderen, welche sich auf die Entwickelung von Schwefelwasserstoff stützt, vorzuziehen, weil sie bei grofser Genauigkeit auch schnell auszuführen ist[5]).

Spüller giebt eine Verbesserung der colorimetrischen Kohlenstoffbestimmung von Eggertz an. Dieselbe besteht in einer beschleunigten Auflösung bei geringerer Einwage und höherer Lösungstemperatur im Paraffinbade und in der genaueren Aufeinanderfolge und Zeiteinhaltung der Operationen[6]).

---

[1]) Stahl u. Eisen 1899, S. 1120 u. 1154. — [2]) Engineer 88, 29; Stahl u. Eisen 1899, S. 1005. — [3]) Compt. rend. 129, 331; Stahl u. Eisen 1899, S. 989. — [4]) Stahl u. Eisen 1899, S. 878. — [5]) Ibid. 1899, S. 1064. — [6]) Ibid. 1899, S. 825.

Bezüglich der Eisenindustrie in verschiedenen Bezirken ist Folgendes zu bemerken:

Lürmann bespricht eine Abhandlung von Zeidler über die Manganeisen (Ferromangan)-Industrie Rufslands. Der Verfasser behandelt zunächst die beiden Manganerzlager von Nicopol am südlichen Dnieper und von Tchiatour im Kaukasus und verbreitet sich dann über den heutigen Stand der Manganeisenindustrie in Rufsland[1]).

Die neuere industrielle Entwickelung Japans und die kaiserlich japanischen Stahlwerke werden von Schroedter beschrieben[2]).

Allgemeines über Eisenerze.

Durch die schwedisch-norwegische Unionsbahn Luleå-Ofoten, deren Bau am 30. März des verflossenen Jahres beschlossen wurde, sehen die mächtigen Eisenerzlager von Kiirunawara und Luossawara ihrer Erschliefsung entgegen. Eine ausführliche Besprechung jener auch für die deutsche Eisenindustrie so wichtigen Erzlagerungen ist in Stahl und Eisen zur Veröffentlichung gelangt. Für den Ertrag ist es von höchster Bedeutung und vergröfsert den Werth der Lager, dafs die Erze ohne eine nennenswerthe Verunreinigung durch Bergart sind. Hinsichtlich des Phosphorgehaltes ist zu erwähnen, dafs die Erze theilweise sehr phosphorarm, theilweise sehr reich an Phosphor sind. Die Erze bilden stockartige Massen im Porphyr[3]).

Albrecht verbreitet sich über die Minetteablagerung Deutsch-Lothringens nordwestlich der Verschiebung von Deutsch-Oth. Es bildet diese Arbeit eine willkommene Ergänzung zu den Abhandlungen über die Minettformation, welche wir schon im letzten Jahrbuch erwähnt haben[4]).

Ein interessantes und für Rheinland und Westfalen ebenfalls wichtiges Vorkommen von manganhaltigem Eisenerz ist das von Rar-el-Maden. Das Erz ist ein Brauneisenstein von 50 bis 52 Proc. Eisen und 5 bis 8 Proc. Mangan. Für's Erste wird das Erz nur im Etagenbau gewonnen[5]).

Ferner schreibt Wüst über das Vorkommen von Eisenerzen in Cuba und ihre Bedeutung[6]).

Bezüglich der magnetischen Aufbereitung ist ein Aufsatz von Dr. Leo zu erwähnen. Letzterer beschreibt die magnetische Anreicherung nach dem Verfahren von Gröndal-Dellwik in Pitkäranta (Finnland), woselbst sehr grofse Mengen eines armen und überdies durch Zinkblende und Kupferkies verunreinigten Magnet-

[1]) Stahl u. Eisen 1899, S. 953. — [2]) Ibid. 1899, S. 1143. — [3]) Ibid. 1899, S. 61, 143, 165, 221, 329, 381, 578, 622, 873. — [4]) Ibid. 1899, S. 305 u. 354. — [5]) Ibid. 1899, Nr. 14, S. 669. — [6]) Ibid. 1899, S. 620.

eisensteins vorkommen. Die Versuche, die schon seit Jahren zur Aufbereitung der Erze nach dem soeben genannten Verfahren gemacht worden sind, sollen jetzt zu einem sehr befriedigenden Abschlufs gebracht worden sein. Das Erz wird in einer Kugelmühle nafs gemahlen. Das in Wasser abgeschlämmte Mahlgut läfst sich wegen seiner Staubfreiheit leichter und besser separiren als trocken gemahlenes. Der angewendete Erzscheider ist in Schweden patentirt, scheidet 25 bis 50 Tonnen am Tage und liefert ein Concentrat, das nahezu aus reinem Magnetit besteht. Dasselbe wird feucht zu Klumpen von Ziegelform gestampft und während kurzer Zeit in einem Canalofen, wie für Ziegel- und Kalkbrand, bei 700 bis 800° geglüht. Die Briketts fielen haltbar und gut aus[1]).

Hochofenbetrieb einschliefslich Kokerei, Winderhitzung und Giefserei.

Schon im letzten Jahresbericht wurde die Verwendung der Hochofengase zur unmittelbaren Krafterzeugung besprochen. In verflossenem Jahre ist man auf diesem Gebiete mit mächtigen Schritten vorwärts gekommen. Die Fortschritte, welche in letzter Zeit im Betriebe mit Gichtgasmotoren gemacht worden sind, haben nicht nur alle Bedenken, welche man dagegen gehegt, verscheucht, sondern werden auch die Einführung des Kraftgasbetriebes überhaupt in grofsem Mafsstabe zur Folge haben.

Ueber die weiter möglichen Fortschritte in dieser Richtung handeln zwei Vorträge von Lürmann und von Prof. Meyer, die auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute am 23. April gehalten worden sind.

Da bis jetzt die praktischen Erfahrungen noch zu gering sind, so versucht Lürmann[2]) durch theoretische Berechnungen festzustellen, wie viel Kraft mit den Hochofengasen, welche nicht zur Darstellung des Roheisens nöthig sind, erzeugt und wie viel Geld damit verdient werden könne. Es ergiebt sich das interessante Resultat, dafs für 1 Tonne Roheisen ein Ueberschufs von 24,7 P. S.-Std. an Kraft erzielt werden kann, wenn man die Gichtgase, anstatt sie unter Kesseln zu verbrennen, direct in Gasmaschinen nutzbar macht. Der theoretische jährliche Gewinn würde für Deutschland bei einer Jahresproduction, wie diejenige des Jahres 1898, rund 49,8 Millionen Mark betragen.

Um möglichst viel Hochofenkraftgas zu erhalten, hat man Verbesserungen an den Gasfängen durch Einführung von doppeltem Verschlusse eingeführt.

Ferner sind verbesserte Winderhitzer zu erwähnen, bei welchen die in denselben sonst verbrannten Mengen Gas vermindert

[1]) Stahl u. Eisen 1899, S. 271. — [2]) Ibid. 1899, S. 473.

werden. Der Redner hebt als Verbesserung die Böcker'sche Anordnung zur besseren Vertheilung der Verbrennungsproducte auf den Wärmespeichern des Winderhitzers hervor.

Was die Gebläse anbetrifft, welche durch Gasmaschinen getrieben werden können, so ist nach der Quelle noch keines im Betriebe. Dagegen sind schon zwei Ventilconstructionen bekannt, welche den verschiedenen Gang der Gebläse- und Gasmaschinen verbinden und eine unmittelbare Anschliefsung der Gasmaschine an Gebläsecylinder gestatten. Es sind dies die Lenker-Ventile von Lang-Hörbiger[1]) und die rückläufigen Ventile von Riedler-Stumpf[2]).

An den Vortrag von Lürmann schliefst sich der von Meyer[3]) an. Während Lürmann die Frage mehr vom hüttenmännischen Standpunkt behandelt, berichtet Meyer darüber vom motorentechnischen Standpunkt aus.

Als Ergänzung zu diesen beiden Vorträgen sind noch einige Veröffentlichungen anzuführen.

Unter dem Titel: „Zur Ausnutzung der Hochofengase" hat Zeyringer[4]) eine Abhandlung geschrieben. Nach einer kurzen Besprechung derjenigen Factoren, welche erfahrungsgemäfs die Menge und Qualität der Gichtgase beeinflussen, erörtert der Verfasser die Frage der Ausnutzung der Hochofengase an einem Beispiel aus der alpinen Holzkohlenroheisenerzeugung.

Aufser den oben genannten Ventilen für raschlaufende Gebläsemaschinen, welche sich für durch Gasmaschinen betriebene Gebläse eignen, sind jetzt auch solche Ventile auf dem Washington Meeting der „American Society of Mechanical Engineers" vorgeführt worden, worüber in Stahl und Eisen berichtet wird[5]).

Zuletzt ist noch eine interessante Abhandlung von Riedler zu erwähnen. Derselbe verbreitet sich zunächst ganz allgemein über die neuen Aufgaben des Kraftbetriebes in Hüttenwerken und geht dann über zur Besprechung der Aenderungen im Gebläsebau, welche zum Theil vorgenommen worden sind, zum Theil noch vorgenommen werden müssen, um den modernen Anforderungen zu entsprechen[6]).

In der Begichtung von Hochöfen sind Neuerungen eingeführt worden, um zwecks Erzielung besserer Schmelzergebnisse die Eisenerze und das Brennmaterial so aufzugeben, dafs erstere mehr am Umfange des Schachtes vertheilt werden. Diese Begichtung wird durch Anordnung zweier concentrisch in den gebräuchlichen Gasfang eingefügter Cylinder erreicht. In den inneren Cylinder wird der Brennstoff eingetragen, während die Beschickung in den Zwischenraum beider Cylinder kommt[7]).

[1]) D. R.-P. 87267. — [2]) D. R.-P. 99398. — [3]) Stahl u. Eisen 1899, S. 517. — [4]) Ibid. 1899, S. 664. — [5]) Ibid. 1899, S. 1052. — [6]) Ibid. 1899, S. 761. — [7]) Ibid. 1899, S. 9.

Eine Beschreibung der mechanischen Aufgebevorrichtung von Walter Kennedy giebt Lürmann. Dieselbe hat einen als abgestumpften Kegel ausgebildeten zweiten Gasabschlufs, welcher die Verhütung der sonst bei dem Aufgeben unvermeidlichen Gasverluste verhindern soll [1]).

Ueber Windformen für Hochöfen handelt ein Vortrag, den Hartmann auf dem October-Meeting des American Institute of Mining Engineers gehalten hat. Der Vortrag sowohl, als die sich anschliefsende Discussion enthielten manches Bemerkenswerthe. Lürmann berichtet hierüber in Stahl und Eisen [2]).

Einen Gashochofen zur Darstellung von Flufs- und Roheisen hat sich Tschernoff patentiren lassen. In der Rast dieses Hochofens wird das Erz durch auf 1000 bis 1200° C. erhitztes Generatorgas reducirt und dann in dem erweiterten Gestell durch eingeführte Gas- und Luftströme geschmolzen, so dafs Eisen und Schlacke in einen Vorherd fliefsen, wo die weitere Verarbeitung eventuell zu Flufseisen erfolgen kann [3]).

Eine ausführliche Beschreibung des pneumatischen Pyrometers von Uehling und Steinbart giebt Stahl und Eisen. Die Wirkung desselben beruht auf Erscheinungen, die beim Durchströmen von Gasen durch kleine Oeffnungen auftreten. Das Pyrometer soll sich auf gröfseren amerikanischen Hochöfen eingebürgert haben [4]).

Ein in seinen Grundzügen diesem Pyrometer sehr ähnlicher Apparat ist das Gascomposimeter von Uehling und Steinbart. Dasselbe dient zur selbstthätigen Ermittelung und Registirung des Kohlensäuregehaltes und ist von Steinbart am Vorabend der Hauptversammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute in einem Vortrag vor der „Eisenhütte" ausführlich erläutert worden [5]).

Wüst [6]) berichtet über einen neuen amerikanischen Schlackenreinigungsapparat. Derselbe besteht in einer Vorrichtung zum mechanischen Entfernen der Schlackenkrusten im Gegensatz zu der bisher gebräuchlichen Methode, nach der dieselben ausgemeifselt wurden. Der Apparat ist höchst einfach und läfst sich an jedem Schlackenwagen ohne erhebliche Kosten anbringen.

Kämmerer behandelt das v. Forell'sche Verfahren zur Herstellung von Portlandcement aus Hochofenschlacke. Bei demselben werden Schlacke und Kalk durch die Abgase des eigens dazu construirten Brennofens ausgeglüht. Das auf solche Weise gewissermafsen mürbe gemachte Rohmaterial wird dann gemahlen und direct, ohne erst in Ziegel geformt zu werden, gebrannt. Die

[1]) Stahl u. Eisen 1899, S. 771. — [2]) Ibid. 1899, S. 607. — [3]) D. R.-P. 101 952; Stahl u. Eisen 1899, S. 544. — [4]) Stahl u. Eisen 1899, S. 431. — [5]) Ibid. 1899, S. 500. — [6]) Ibid. 1899, S. 721.

Anlagekosten sollen bedeutend geringer sein gegenüber denjenigen der bisherigen Verfahren [1]).

Ueber elektrische Reduction von Eisenerzen nach dem Verfahren von Stazzano liegen Mittheilungen vor. Auf den Werken der englisch-römischen elektrischen Gesellschaft ist ein Stazzano-Ofen versuchsweise aufgestellt worden. Die Ergebnisse der hier vorgenommenen Versuche sollen sehr günstige gewesen sein [2]).

Ueber Koksfabrikation handeln die nachstehend angeführten Arbeiten:

Ein Aufsatz in Stahl und Eisen behandelt den heutigen Wettbewerb der in- und ausländischen Koksöfensysteme. Es ergiebt sich aus diesen Ausführungen, dafs von allen Ofensystemen eigentlich nur die Semet-Solvay'schen und die Otto'schen Unterfeuerungsöfen zu einer umfangreichen Einführung gelangt sind und zwar erstere namentlich im Auslande, letztere im Inlande [3]).

Elsner [4]) beschreibt die Koksöfen von Dr. v. Bauer. Diese Oefen können benutzt werden als gewöhnliche Koksöfen, als Condensationsöfen und mit gemischtem Betriebe.

Beim directen Betriebe werden die Gase durch Oeffnungen zuerst in Sammelcanäle und aus diesen dann in die Verbrennungszüge geführt.

Beim indirecten Betriebe gelangen die gereinigten Gase vom Gasometer in die Sammelcanäle und von da in die Züge.

Beim gemischten Betriebe mischen sich die Gase vom Gasometer mit den Gasen der nicht in Exhaustirung begriffenen Oefen in den Sammelcanälen und gelangt das Gemenge dann durch Oeffnungen, wie in den beiden ersten Fällen, in die Verbrennungszüge.

In allen drei Fällen erhalten die Züge stetig gleichartige Gase bezw. Gasgemische. Der wesentliche Vortheil dieser Oefen ist, dafs die zur Heizung nöthige Gaszufuhr besser geregelt werden kann, und dafs man sich nach Möglichkeit dem natürlichen Vorgange hinsichtlich der Gas- und Luftmenge anzupassen sucht. Die Leistung wird als eine sehr grofse bezeichnet. Ein Ofen soll in 48 stündigem Betriebe eine Jahresausbeute (360 Tage) von 1186,5 Tonnen Koks ergeben haben.

Das Theisen'sche Verfahren zur Reinigung der als Hüttengase (?) bezeichneten Koksofengase und die Gewinnung der Nebenerzeugnisse aus der Steinkohle wird von Simmersbach [5]) beschrieben. Das Princip dieses Verfahrens beruht darauf, dafs die zu reinigenden Gase mit dünnen Schichten eines Aufsaugemittels in eine kräftige Wechselwirkung gebracht

[1]) Stahl u. Eisen 1899, S. 1087. — [2]) Chem.-Ztg. 1899, Rep. S. 11; L'industrie électr.-chim. 2, 87 (1899). — [3]) Stahl u. Eisen 1899, S. 1055. — [4]) Ibid. 1899, S. 361. — [5]) Ibid. 1899, S. 57.

werden. Dieses wird dadurch erreicht, dafs man das Gas durch Centrifugalkraft zwangsweise gegen die Aufsaugeschicht prefst und über und durch dieselbe streichen läfst. Die Apparate brauchen nur kleine Dimensionen, um ihren Zweck zu erreichen. Die Betriebskraft ist nicht gröfser, wie bisher, zumal die Exhaustoren wegfallen. Sowohl für die Reinigung der Hochofengase, als auch für die Verarbeitung der Koksofengase unter Gewinnung der Nebenerzeugnisse bietet das Theisen'sche Verfahren so viele Vortheile, dafs es wohl bald auf Hütten- und Koksanlagen zur Einführung gebracht werden wird.

Die Verwendung von Koksofengas zu Beleuchtungszwecken wird an verschiedener Stelle in Stahl und Eisen behandelt. Die Benutzung von Koksofengas zur Beleuchtung der eigenen Anlage ist schon versucht worden, als man die Koksöfen mit Gewinnung der Nebenerzeugnisse einführte, doch war durch dasselbe, da man das Gas nicht carburirte, eine genügende Beleuchtung nicht zu ermöglichen. Erst in den letzten Jahren fing man an, das Gas in dieser Weise zu verbessern und es wird jetzt an vielen Orten in Belgien, Niederschlesien und in Westfalen Koksofengas an Abnehmer verabfolgt oder es werden dafür Vorbereitungen getroffen.

In Amerika hat die Verwendung von Koksofengas zu Beleuchtungszwecken schon seit dem Jahre 1897 stattgefunden. Anläfslich der Erbauung einer neuen grofsen Anlage in Boston sind die Gase, welche die hierfür zur Verfügung stehenden Kohlen bei der Verkokung in einem Otto-Hoffmann'schen Ofen liefern, von Dr. Schniewind auf der „United Coke and Gas Company, Glassport Pa.“ untersucht worden.

Diese höchst interessanten Untersuchungen[1]) werden durch graphische Darstellungen veranschaulicht und ausführlich beschrieben. Hiernach sind drei verschiedene aus einander zu haltende Perioden zu unterscheiden. Die erste Periode von ca. 9 Stunden liefert Gas, welches entsprechend gereinigt sofort zu Leuchtzwecken benutzt werden kann. Das Gas der zweiten Periode von 22 Stunden hat wenig Leuchtkraft, der Heizwerth ist aber noch genügend stark, so dafs es sich gut zur Heizung der Oefen eignet. Das Gas der letzten Periode hat wenig Leuchtwerth, auch der Heizwerth nimmt stark ab. Es läfst sich aber wegen des hohen Wasserstoffgehaltes mit Benzol oder Oeldampf gut carburiren.

In der Praxis würde man wegen der grofsen Schwierigkeit, für jedes Gas besondere Leitungen und Aufbewahrungsräume herzurichten, nur zwei Gassorten unterscheiden und zwar das zuerst entstehende als Leuchtgas und das nachfolgende als Heizgas.

---

[1]) Stahl u. Eisen 1899, S. 179.

Untersuchungen des Koksofengases, die auf den Oefen der Zeche Mathias Stinnes ausgeführt wurden, ergaben ähnliche Ergebnisse, wie in der Bostoner Anlage [1]).

Aufser zu Beleuchtungszwecken ist die Frage angeregt worden, das Koksofengas auch als Kraftgas für Gasmaschinen anzuwenden.

Dieses geschah durch Disdier [2]), welcher auf dem Meeting des Iron and Steel Institute im Frühjahr einen Vortrag hielt, in welchem er vorschlug, die Hochofengase zur Heizung der Koksöfen und die Koksofengase in den Gasmaschinen zu verwenden.

Hierdurch angeregt, stellt von Jhering [3]) auf Grund der beim Betriebe mit Hochofengasen gewonnenen Resultate und der chemischen Zusammensetzung der Koksofengase einen Vergleich an, welche Leistung von dem Motor in beiden Fällen zu erwarten sei. Es ergiebt sich aus den angeführten Berechnungen, dafs man für's Erste die Verwendung aller Koksofengase zu motorischem Betriebe vom wirthschaftlichen Standpunkte nicht als vortheilhafter bezeichnen kann. Es ist auch fraglich, ob das Verhalten des Hochofenstaubes die Anwendung der Hochofengase zum Heizen der Koksöfen überhaupt gestattet.

Ueber Winderhitzung sind folgende Veröffentlichungen hervorzuheben:

Stevenson und Evans haben einen steinernen Winderhitzer mit eisernem Unterbau construirt, welcher eine gleichmäfsigere Erhitzung des Windes ermöglichen soll. Lürmann berichtet hierüber in Stahl und Eisen [4]).

Ein Verfahren zum Ausgleichen der Temperatur heifser Gase ist von den englischen Ingenieuren Gjers und Harrison in Deutschland patentirt worden. Die Gebläseluft wird hier ebenfalls, wie auch sonst gebräuchlich, in Wärmespeichern, die durch Abgase aus dem Schmelzofen erhitzt werden, auf eine hohe Temperatur gebracht, aufserdem aber wird die Gebläseluft auf dem Wege von den Winderhitzern zum Schmelzofen durch eine mit Mauerwerk ausgesetzte Kammer geleitet. Hierdurch wird ein steter Wärmeausgleich hergestellt, indem durch das Mauerwerk dieser Kammer überschüssige Wärme von über eine mittlere Temperatur erhitzter Gebläseluft abgegeben wird, welche so aufgespeichert und an diejenige Gebläseluft abgegeben werden kann, deren Temperatur niedriger ist, als jene angenommene mittlere Temperatur. Es ist anzunehmen, dafs dieser höchst sinnreich erdachte Ausgleicher, der den Betrieb zu einem sehr gleichmäfsigen macht, in der Praxis gute Dienste leisten wird [5]).

---

[1]) Stahl u. Eisen 1899, S. 614. — [2]) Ibid. 1899, S. 533. — [3]) Ibid. 1899, S. 818. — [4]) Ibid. 1899, S. 572. — [5]) Ibid. 1899, S. 273.

Ueber den Giefsereibetrieb handeln folgende Arbeiten:

Moldenko bespricht den Schmelzpunkt des Gufseisens in einem Vortrage, den er vor der „Pittsburg Foundrymen Association“ gehalten hat. Er schildert zunächst den von ihm zu den Schmelzpunktsbestimmungen benutzten Apparat und geht dann über zu seinen Versuchen, die er mit 73 Probestücken der verschiedensten Eisensorten vorgenommen. Durch Tabellen werden die erhaltenen Resultate veranschaulicht. Mit wenigen Ausnahmen steigt hiernach der Schmelzpunkt, sobald der Gehalt an gebundenem Kohlenstoff fällt, gleichviel wie hoch sich der Gehalt an Graphit beläuft[1]).

Von dem Verein amerikanischer Giefsereien ist neuerdings ein Ausschufs zur Feststellung einheitlicher Prüfungsverfahren für Gufseisen gebildet worden. Man hat sich dort entschlossen, das Gufseisen gemäfs seiner wichtigeren Verwendung in Gruppen einzutheilen. Ledebur berichtet über die bisher angestellten Versuche[2]).

Ein Vortrag von Dürre auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Eisengiefsereien behandelt den Hochofengufs und den Kupolofengufs mit besonderer Beziehung auf einzelne Fabrikate[3]).

Die Darstellung des schmiedbaren Eisens, seine Behandlung und Verarbeitung.

Im Vordergrunde des Interesses steht der Martinprocefs, welcher immer mehr an Bedeutung gewinnt.

In einem bemerkenswerthen Vortrage, den Archibald P. Head[4]) in der Versammlung des „Iron and Steel Institute“ am 5. Mai 1899 in London gehalten hat, sind Mittheilungen über kippbare Martinöfen dem Institute vorgelegt worden. Der Redner schildert zunächst den Campbell-Drehofen, der um seine eigene Achse gedreht wird, und den Wellmann-Kippofen, welcher nach vorne gerollt oder gekippt wird, und geht dann über zu einer eingehenden Schilderung der neuesten Anordnung dieser Wellmann'schen Kippöfen, welche für die neuen Werke der „Alabama Steel and Shipbuilding Co.“ in Ensley bei Birmingham entworfen werden. Sowohl Campbell-Drehöfen, als auch Wellmann-Kippöfen sind schon an verschiedenen Stellen im Betriebe. Nach Ansicht des Verfassers ist mit den Kippöfen ein Fortschritt in der Stahlfabrikation gemacht, der für die Zukunft derselben von weitgehendstem Einflufs zu werden verspricht.

Unter dem Titel „Martiniren“ bei Verwendung eines sehr hohen Procentsatzes weichen Roheisens ohne Erzzusatz hat Sattmann[5]) eine höchst interessante Abhandlung veröffentlicht.

---

[1]) Stahl u. Eisen 1899, S. 18. — [2]) Ibid. 1899, S. 718. — [3]) Ibid. 1899, S. 984. — [4]) Ibid. 1899, S. 536. — [5]) Ibid. 1899, S. 956.

Mit der starken Zunahme des Martinbetriebes ist der Bedarf an Alteisen und Abfällen derart gestiegen, dafs in manchen Gebieten schon ein empfindlicher Mangel an diesem Einsatzmaterial zu constatiren ist. Da der theilweise Ersatz des Zusatzes an gefrischtem Eisen durch taugliche Eisenerze nicht immer vortheilhaft, andererseits das Vorfrischen des Roheisens im Convector aus ökonomischen Gründen oft nicht zulässig ist, so schlägt der Verfasser ein Verfahren vor, welches bezweckt, mit einem weifsen, weichen Roheisen, bei Verwendung eines minimalen Zusatzes von gefrischtem Eisen, zu martiniren. Das Roheisen, welches nur einen verhältnifsmäfsig geringen Gehalt an abzuscheidenden Elementen enthält, wird durch eine kräftig oxydirende Flamme vorgefrischt. Um die Wirkung der letzteren möglichst auszunutzen und den Procefs zu beschleunigen, wird das Metall in geringen Mengen und in vertheiltem Zustande dem Einflufs der oxydirenden Flamme ausgesetzt.

Dieses wird erzielt, indem man das im Hochofen gewonnene Roheisen allmählich abfliefsen und durch ein gedecktes Gerinne in den Vorfrischherd eintreten läfst. In dem letzteren, welcher auch mit dem Martinofen in Verbindung ist, wird das abfliefsende Roheisen, welches sich daselbst in dünner Schicht ausbreitet und den Herd langsam passirt, der oxydirenden Einwirkung der Stichflamme ausgesetzt. Durch eine am Boden basisch ausgemauerte Rinne steht der Frischherd mit dem Martinofen in Verbindung.

Die geringe Menge von gefrischtem Einsatzmaterial, welche in die Martinöfen in fester Form eingetragen wird, liefert der Frischherd an den Sonntagen, wenn die Martinhütte aufser Betrieb ist.

Die Vortheile, welche Sattmann für sein Verfahren in Anspruch nimmt, werden von den Herren Daelen und Pszcolka[1]) in Frage gestellt und so entstand zwischen diesen beiden Herren und Sattmann eine Polemik, die manche interessante Mittheilung enthält.

Ueber den Mangangehalt beim sauren Martinprocefs hat Matthewman auf der Versammlung des „West of Scotland Iron and Steel Institute“ am 17. Februar 1899 einen Vortrag gehalten. In demselben bespricht er die Zusammensetzung der Ofenschlacke, den Mangangehalt der Erze und verbreitet sich ferner über den Einflufs des Mangans auf die Schmelzdauer, auf das Ausbringen und auf die Haltbarkeit des Herdes. Einem Roheisen von einem Mangangehalt bis zu 3 Proc. schreibt der Redner keinen nachtheiligeren Einflufs zu als dem schmelzenden Schrott, dagegen sollen noch reichere Roheisensorten sehr nachtheilig wirken. Der Mangangehalt der Erze ist nach Matthewman weniger wichtig als derjenige des Roheisens[2]).

---

[1]) Stahl u. Eisen 1899, S. 1173. — [2]) The Journ. of the West of Scotland Iron and Steel Institute 1899, Nr. 5, Februar; Stahl u. Eisen 1899, S. 574.

Ueber das Verhalten des Schwefels bei der Flufseisenerzeugung hat Stille Untersuchungen bei einem sauren Martinofen angestellt, welche im Hinblick auf die verschiedenen Ansichten, die über diesen Punkt herrschen, von grofsem Interesse sind. Nach den Beobachtungen des Verfassers ist die Schwefelmenge, welche das Eisen beim sauren Martinprocefs aus den Steinkohlen aufnimmt, nicht proportional der Zeit. Im Gegentheil, während des gröfsten Theiles der Chargendauer findet eine Entschwefelung des geschmolzenen Metalles statt, erst gegen Ende des Processes ist eine Schwefelaufnahme zu constatiren [1]).

Howe[2]) verbreitet sich über den Bertrand-Thiel-Procefs. Diese Varietät des Martinprocesses wird angewendet, wenn Roheisen ohne oder mit wenig Abfalleisen verschmolzen wird. Bei diesem Procefs wird das Roheisen in einem Ofen eingeschmolzen, wo die Hauptmenge des Phosphors und Siliciums durch eine ziemlich saure Schlacke entfernt wird, und dann in einen zweiten tiefer stehenden Ofen abgestochen, wo inzwischen Abfalleisen und Erz eingeschmolzen worden sind. Hier erfolgt dann bald die Beendigung der Raffination, wobei die Schlacke nur noch so basisch zu sein braucht, dafs der Rest des Phosphors entfernt wird. Die gröfsere Schnelligkeit und das höhere Ausbringen erklärt sich durch den gröfseren im Ofen verfügbaren Raum, weil weniger Schlacke erzeugt wird. Die Temperatursteigerung soll auch eine höhere sein in dem Moment, wo sich beide Chargen vermischen.

Ein 50-t-Siemens-Martinofen der Barrow Stellworks wird in Stahl und Eisen durch Text und Abbildungen erläutert[3]).

Bezüglich des Converterbetriebes ist eine Arbeit von Wiborgh[4]) zu erwähnen. Dieselbe behandelt die Anwendung von warmem Wind beim Bessemern. Der Verfasser führt aus, dafs die Erwärmung des Bessemerwindes durch einen Wärmeapparat von gleicher Art, wie die Regenerativapparate, welche bei den Hochöfen angewendet werden, nicht so schwierig ist, wie es auf den ersten Blick erscheint. Der Bessemerwinderhitzer würde nur verhältnifsmäfsig geringe Dimensionen annehmen, wie es der Verfasser durch eine ungefähre Berechnung des Apparates zu beweisen sucht.

Die Winderhitzer müfsten so eingerichtet werden, dafs die Windtemperatur nach Belieben verändert werden könne. Dann hätte man einen ausgezeichneten Regulator, um weder zu warmen noch zu kalten Stahl zu erhalten, ohne dafs man nöthig hätte, dem Metallbade irgend welche fremde Stoffe zuzusetzen.

Unter dem Titel „Verbesserter Martinstahl oder Tiegel-

[1]) Stahl u. Eisen 1899, S. 325. — [2]) Chem.-Ztg., Rep. 1899, S. 288; Eng. and Min. Journ. 68, 276 (1899). — [3]) Stahl u. Eisen 1899, S. 1016. — [4]) Ibid. 1899, S. 13.

stahl“ hat Thallner[1]) eine höchst interessante Arbeit veröffentlicht, welche die Ziele, Aufgaben und die Bedeutung der Tiegelstahlfabrikation eingehend schildert.

Nach Ansicht des Verfassers kann Martinstahl wohl ebenso als Werkzeugstahl Verwendung finden, wie Tiegelstahl, doch muſs er dann auch aus bestem Rohstoff hergestellt, frei von Fabrikationsfehlern sein und mit gleicher Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit behandelt werden wie der Tiegelstahl.

Hierzu sind beim Gieſsen besondere Vorkehrungen nöthig, ferner kommt der Aufwand für exacte und schöne Ausführung der Walz- und Schmiedearbeit hinzu, und daſs der Ausfall von verdorbenem Stahl stets gröſsere Qualitäten als beim Tiegelofen betrifft. So geht der Betrieb der verbilligenden Vortheile der Massenfabrikation fast ganz verloren und es kann dieser Stahl nicht wesentlich billiger in den Handel gebracht werden als Tiegelstahl.

Der Verfasser schildert die Materialien, welche zur Tiegelstahlfabrikation Anwendung finden, wenn durch Tiegelschmelzen lediglich eine Verbesserung billig zu erlangender Einsatzmaterialien oder wenn die Herstellung von Stahl höchsten Qualitätswerthes erstrebt wird und verbreitet sich dann über die in einzelnen Fällen nachweisbaren Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung des Tiegelstahls und der zu demselben verwendeten Rohstoffe für solchen Werkzeugstahl, welcher den anerkannt besten Ruf genieſst.

Zum Schluſs wird noch des Näheren auf die Gefügebeschaffenheit des Werkzeugstahles eingegangen, welche ja in Folge der aus ihr abzuleitenden physikalischen Eigenschaften oft in höherem Maſse die Güte des Stahles beeinfluſst als die chemische Zusammensetzung.

O. Simmersbach-Zabrze[2]) verbreitet sich über die Haltbarkeit der Stahlwerks-Coquillen. Der Verfasser führt zunächst aus, welche Bedeutung die verschiedenen Bestandtheile des zu den Coquillen verwandten Guſseisens haben. Demnach kann für die chemische Zusammensetzung als Norm gelten:

Si	1,6	bis	3,0	S	0,075		
C	3,3	„	4,4	P	0,125		als Maximum.
Mn	0,5	„	1,1	Cu	0,125		

Namentlich beim Schwefel muſs man streng darauf achten, daſs der Gehalt nicht über die hier angegebene Grenze steigt. Der Einfluſs des Phosphors ist weniger kräftig, jedoch auch nicht zu unterschätzen. Ein nicht übermäſsiger Mangangehalt ist unter Umständen sogar vortheilhaft.

So wichtig die chemische Zusammensetzung der Coquillen für die Güte derselben ist, so darf auch das Einhalten einer bestimmten

[1]) Stahl u. Eisen 1899, 868 u. 914. — [2]) Ibid. 1899, S. 10.

Wandstärke nicht vernachlässigt werden. Ferner ist das Giefsen und ein richtiges gleichmäfsiges Abkühlen von grofser Bedeutung.

Die „Saarbrückner Gufsstahlwerke“ sind in Wort und Bild in Stahl und Eisen beschrieben worden. Es stellt diese Stahlgiefserei, die vor zwei Jahren in Burbach bei Saarbrücken errichtet worden ist, eines der neuesten und bestdisponirten Werke dar[1]).

Einige interessante Mittheilungen sind von Davis und Wheeler über die Darstellung des schmiedbaren Gusses in den Vereinigten Staaten gemacht worden, worüber Ledebur referirt[2]).

Unter dem Titel „Stahlhärten in früheren Zeiten“ giebt Vogel einen willkommenen Beitrag zur Geschichte des Eisens[3]).

Ueber den Sauerstoffgehalt des Stahles verbreitet sich Romanoff. Derselbe hat nach der Ledebur'schen Methode zur Bestimmung des Sauerstoffs Versuche angestellt, deren Resultate er bespricht. Interessant sind auch die Bemerkungen, die Ledebur selbst dieser Abhandlung beifügt[4]).

Ein Verfahren, auf elektrischem Wege Stahl herzustellen, ist von Gérard angegeben worden. Hiernach wird das Eisen durch den elektrischen Strom beim Eintritt in einen hohen Cylinder geschmolzen und zerstäubt, um alsdann beim Herabfallen in demselben durch eingeblasene heifse Luft raffinirt zu werden. Der Procefs ist continuirlich gedacht[5]).

Von dem Walzwerksbetrieb handeln nachstehende Veröffentlichungen:

Ueber die Motoren zum Antrieb der Walzenstrafsen sprach Kiesselbach auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute im April. Der Redner schildert in interessanter und anregender Weise den heutigen Stand des Walzenzugmaschinenbaues. An den Vortrag schlofs sich eine Discussion, die manches Wissenswerthe zeitigte[6]).

Zu erwähnen ist ferner ein Aufsatz von Ehrhardt, der über Reversirmaschinen für Walzwerke handelt und zum Theil gegen, von Kiesselbach in seinem Vortrag gemachte, Ausführungen gerichtet ist[7]).

Lasche verbreitet sich über den elektrischen Antrieb in Hütten- und Walzwerken. Seine Ausführungen zeigen, dafs auf dem Gebiete des elektrischen Antriebes von Walzenstrafsen jedenfalls schon Anhaltspunkte vorhanden sind, und dafs für eine grofse Anzahl von Walzenstrafsen die, für den Betrieb zu stellenden, Bedingungen mit den Eigenschaften des Elektromotors sich decken[8]).

---

[1]) Stahl u. Eisen 1899, S. 1003. — [2]) Ibid. 1899, S. 366. — [3]) Ibid. 1899, S. 242. — [4]) Ibid. 1899, S. 265. — [5]) Chem.-Ztg., Rep. 1899, S. 71; L'Industrie électrochem. 3, 7 (1899). — [6]) Stahl u. Eisen 1899, S. 405. — [7]) Ibid. 1899, S. 859. — [8]) Ibid. 1899, S. 905.

In dem neuen Drahtwalzwerk der Ashland Steel Company liegt eine Anlage vor, die mit den neuesten Einrichtungen versehen ist. Der Grundgedanke, welcher bei derselben zur Durchführung gelangt ist, ist die vollständige Ausnutzung der in den vierzölligen Knüppeln aufgespeicherten Wärme. Durch die vollständige Ausnutzung der Knüppelhitze soll mindestens die Hälfte des sonst zum Wärmen der Knüppel nöthigen Brennmaterials erspart werden [1]).

Zuletzt sei noch eine Abhandlung von Sattmann erwähnt, welche beachtenswerthe Mittheilungen über eine geeignete Form der Oefen zum Erwärmen von Flufseisen- und Flufsstahlblöcken, sowie über günstige Walzwerkseinrichtungen selbst enthält [2]).

Metallurgie des Aluminiums.

Die Aluminiumproduction ist auch im verflossenen Jahre bedeutend gestiegen und es liegen Berichte vor sowohl über Erweiterungen der bestehenden Betriebe, als auch über Neugründungen [3]).

Hinsichtlich der Aluminiumdarstellung selbst sind keine Neuerungen veröffentlicht worden, wohl aber liefert die Literatur Besprechungen über die verschiedene Verwendbarkeit dieses Metalles.

Grofse Mengen Aluminiums werden in der Stahlfabrikation verwandt, wo es, in geringem Procentsatze zugefügt, das Kochen des Stahles beim Giefsen verhindert und die Legirung des Nickels und anderer Metalle mit dem Stahl begünstigt [4]).

Ferner wird voraussichtlich immer mehr Aluminium für das Goldschmidt'sche Reductions- und Erhitzungsverfahren gebraucht werden. Goldschmidt [5]) berichtet selbst auf einer Versammlung der Elektrochemiker in Göttingen über weitere Einzelheiten seines Verfahrens, namentlich, soweit dasselbe in der Technik Anwendung finden kann. Es ist gelungen, Metalle in grofsem Mafsstabe und in reinstem Zustande zu gewinnen, die bis jetzt noch nicht rein dargestellt worden waren. Ferner scheint sich die Verwendung dieses Verfahrens, um Wärme für die Metallbearbeitung zu erzeugen, als immer aussichtsvoller zu gestalten. So ist es gelungen, defecte Stellen an Stahlgufsstücken auszubessern, was bisher weder mit Benutzung eines Kohlenfeuers noch durch elektrische Erhitzung ermöglicht werden konnte. — Ferner leistet das Verfahren gute Dienste bei dem Zusammenschweifsen von Strafsenbahnschienen und von eisernen Röhren.

---

[1]) Stahl u. Eisen, S. 316; Iron Age 1890, Nr. 6. — [2]) Stahl u. Eisen 1899, S. 72. — [3]) Eng. and Min. Journ. 1900, S. 50. — [4]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1899, S. 546. — [5]) Stahl u. Eisen 1899, S. 677.

Im letzten Jahresbericht wurde schon der Möglichkeit gedacht, Aluminium für elektrische Leitungen zu benutzen. Im verflossenen Jahre nun, wo die Kupferpreise so gewaltig in die Höhe getrieben worden waren, hat man für diesen Zweck mit Erfolg das rothe Metall durch Aluminium ersetzt[1]).

Auch die Bedeutung des Aluminiums für die Legirungstechnik scheint im Wachsen begriffen zu sein.

Die Legirungen des Aluminiums mit dem Magnesium, „Magnalium" genannt, sind durch Dr. Mach in Wien in langjähriger Thätigkeit auf ihre Eigenschaften geprüft worden. Durch den Zusatz von geringen Mengen Magnesium zum Aluminium erhält man eine Legirung, die sich aufs leichteste bearbeiten läſst, während Aluminium allein jeglicher Bearbeitung durch schneidende Werkzeuge einen passiven Widerstand entgegensetzt. Ziehen wir in Betracht, daſs das Magnalium auſserdem noch verschiedene andere werthvolle Eigenschaften besitzt, wie groſse Festigkeit und Härte, so ist anzunehmen, daſs dasselbe berufen ist, eine hervorragende Rolle in der Technik zu spielen[2]).

Eine zweite Legirung des Aluminiums, die Besprechung findet, ist das „Partinum", eine Aluminium-Wolfram-Legirung, deren procentische Zusammensetzung je nach der Verwendung wechselt. Es soll gröſsere Widerstandsfähigkeit besitzen als das Aluminium selbst und findet seit Kurzem in ausgedehntem Maſse zum Bau von Motorfahrzeugen etc. in Frankreich Verwendung[3]).

Metallurgie des Bleies.

Das Jahr 1899 war für den Bleimarkt ein günstiges. Die Nachfrage nach diesem Metall war überall eine gesteigerte. Der Durchschnittspreis betrug 15 Pfd. Sterl. 1 sh. $10^1/_2$ d. gegen 13 Pfd. Sterl. 1 sh. 10 d. im Jahre 1898[4]).

Hinsichtlich des Bleihüttenbetriebes sind nachstehende Veröffentlichungen zu erwähnen:

v. Ernst[5]) berichtet über eine neue Bleierzröstmethode. Dieselbe gründet sich auf die Erfahrung, daſs sich in einem innigen Gemenge von Bleiglanz und einem alkalischen Oxyde, wie z. B. Kalk, wenn man es in einem Flammofen auf etwa 700° C. erhitzt und dann auf 500° C. abkühlt, viel Bleisulfat bildet.

Läſst man die Masse dann in einem Converter von einem Luftstrom durchstreichen, so erhöht sich die Temperatur des Gemenges so stark, daſs eine chemische Reaction zwischen Schwefelblei, schwefelsaurem Blei, Kalk und dem Sauerstoff der Luft ein-

[1]) Eng. and Min. Journ. 1900, S. 2; Stahl u. Eisen 1899, S. 899. — [2]) Techn. Rundschau 14. März 1900. — [3]) Ind. and Iron 27, 217 (1899). — [4]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1900, S. 36. — [5]) Ibid. 1899, S. 619.

tritt, aus welcher ein entschwefeltes, compactes und für die weitere Verarbeitung sehr geeignetes Product resultirt.

Die Wirkung des Kalkes ist eine katalytische. Sie ist jener des Platinschwammes bei der Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäureanhydrid zu vergleichen. Die Menge des erzeugten Bleisulfats ist dem Sauerstoff des angewendeten Kalks proportional. Die Temperatur darf nicht unter 450° sinken.

In der Hütte zu Pertusala, im italienischen Bergamtsbezirk Carrara, hat sich gezeigt, dafs nach dieser Methode die Entschwefelung des Bleiglanzes, auch wenn er mit anderen Schwefelmetallen vermischt ist, vollkommen gelingt. Es soll eine Ersparung von fast der Hälfte an Brennmaterial, Arbeiterlöhnen und an Geräthen erzielt werden.

Den Silber-, Blei- und Zinkerzbergbau von Broken Hill in Neu-Südwales beschreibt Eisfelder[1]). Die oxydischen Erze werden dort unter Zuschlag von Eisenstein und Kalkstein in Water-jacket-Hochöfen auf Werkblei und Bleistein verschmolzen. Die geschwefelten Erze werden erst einer Aufbereitung unterworfen. Der gewonnene Bleischliech wird abgeröstet (ohne Sinterung) und mit kieselsäurehaltigen Carbonaterzen, Kalkstein, Eisenstein und Schlacken im Water-jacket-Ofen auf Werkblei und Schlacken verschmolzen.

Kloz[2]) beschreibt einen von ihm construirten Ofen für Bleizinkerze. Derselbe ist ein Wassermantelofen von rechteckigem Querschnitt. Der Tiegel selbst ist unabhängig vom Schacht und kann auf einem niedrigen Wagen herangefahren werden, um dann an den Schacht, der für sich durch Stützen gehalten wird, angeschraubt zu werden. Dadurch ist das bei den stark zinkhaltigen Erzen nöthige öftere Ausräumen und Auskratzen des Ofens bedeutend erleichtert.

Aufserdem hat der Ofen eine neue Art Wassermantel. Letzterer besteht aus zickzackförmig gebogenen Gasröhren von einem Zoll Durchmesser, welche in einem von Sand ausgefüllten Gehäuse sich befinden. Der Wasserverbrauch soll hier ein geringerer sein, auch ist die Regulirung des Wasserzulaufs weniger von Bedeutung.

Das Verfahren von Ganelin[3]) zur Verarbeitung von Blei-Zink-Silbersulfiden besteht darin, dafs die gepulverten Erze mit geschmolzenem Zinkchlorid-Chlornatrium und metallischem Zink in einem mit Rührwerk versehenen Eisengefäfse behandelt werden.

Das Chlorzink verwandelt das Schwefelblei und Schwefelsilber zunächst in Chloride unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelzink, während das ursprünglich in den Erzen vorhandene Schwefelzink

[1]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 205, 229, 253, 277, 301, 325. — [2]) Eng. and Min. Journ. 1899, S. 379. — [3]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 177.

unverändert bleibt. Durch das metallische Zink wird alsdann das Blei und Silber aus den gebildeten Chloriden unter gleichzeitiger Rückbildung des Chlorzinks ausgeschieden. Das Blei nimmt das Silber auf und sammelt sich am Boden des Schmelzgefäſses, während das Schwefelzink im Doppelsalz suspendirt bleibt.

Ueber eine Feuchtigkeit, die sich aus dem Rauch der Bleihochöfen abscheidet, hat Malvern W. Iles Studien auf den bekannten Globe Smelting-Werken gemacht. Dieselbe enthielt hauptsächlich Sulfate des Eisens, Mangans, Zinks, des Natriums, Kaliums und des Ammoniums, ferner Chlornatrium, arsenige Säure, freie Schwefelsäure, sowie schweflige Säure [1]).

Ein mechanischer Röstofen ist Landsberg jun. in Stolberg, Rheinland, patentirt worden. Zwischen zwei mit den Rückseiten einander zugekehrten Röstöfen ist ein mit Schienengeleise versehener Canal angebracht, der zur Abführung der Röstgase nach dem Schornstein und zur Vorröstung der Erze dient. Durch diesen Canal wird mittelst hydraulicher Vorrichtung eine Anzahl Wagen, welche eine ununterbrochene Röstsohle bilden und die zu röstenden Erze tragen, zu den Fertigröstöfen hin vorgeschoben. Die während des Passirens durch den Canal vorgerösteten Erze werden zuletzt in die Röstöfen geschaufelt und dort fertig geröstet, während die leeren Wagen herausgehoben und durch frisch beladene ersetzt werden [2]).

Asbeck veröffentlicht Ergebnisse, die sich beim Rösten und Auslaugen australischer und schwedischer blendehaltiger Bleierze auf der Hütte zu Niederfischbach ergeben haben [3]).

Ueber zweckmäſsiges Probenehmen von Werkblei aus den Wassermantelöfen verbreitet sich Roberts in einem Aufsatz, worin er seine in einer siebenjährigen Thätigkeit gewonnenen Erfahrungen mittheilt [4]).

Metallurgie des Goldes.

Die Goldproduction des Jahres 1899 ist auch wieder erheblich gestiegen gegenüber dem Vorjahre und betrug nach einer Veröffentlichung des Engineering and Mining Journal [5]) 313 954 468 Dollars gegen 289 147 779 Dollars im Jahre 1898. Hätte nicht der Krieg zwischen Transvaal und England die Goldgewinnung in ersterem Lande so niedergedrückt, so wäre die Steigerung noch bedeutender gewesen. So hat Transvaal den ersten Platz in der Goldproduction

[1]) Eng. and Min. Journ. 1899, S. 576. — [2]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1899, S. 204. — [3]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 137; Der Gnom, Nr. 20, S. 218. — [4]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 40. — [5]) Eng. and Min. Journ. 1900, S. 7.

Australien überlassen und sich mit dem zweiten begnügen müssen. An dritter Stelle kommen die Vereinigten Staaten, dann Rufsland, Canada und endlich an fünfter Stelle Mexico. Diese fünf Länder liefern allein über $^9/_{10}$ des gesammten Goldes.

Hinsichtlich der Literatur über die Metallurgie des Goldes seien hier zunächst die Arbeiten erwähnt, welche mehr theoretisches Interesse haben.

Ueber die Löslichkeit des Goldes in Wasser handelt ein Aufsatz in der Berg- und hüttenmännischen Zeitung. Der Referent bespricht die Ergebnisse, zu denen Richard Zsigmondy gelangt ist. Letztgenannter Forscher betrachtet es als erwiesen, dafs man es mit einer wirklichen Lösung, nicht etwa mit einer mechanischen Suspension zu thun hat[1]).

Gladkow hat mit Goldlösungen Versuche angestellt, das Gold aus ihnen durch Pyrite zu fällen. Hiernach ist es vornehmlich der Chalkopyrit (Kupferkies), in dem Pyrit, welcher das Gold präcipitirt, aber auch ziemlich reiner Pyrit, welcher nur Spuren von Kupfer enthält, schlägt das Gold aus Lösungen völlig nieder. Hierdurch wird das Vorkommen des Goldes auf Pyrit erklärt[2]).

Ueber neue Goldlagerstätten und die Goldaufbereitung im Allgemeinen handeln folgende Abhandlungen:

Ein neues Goldfeld ist in Canada beim Atlin-See entdeckt worden, südlich vom Tagisch-See und 180 km von Skagway. Diese Entdeckung ist nächst Klondike wohl geeignet, die kühnsten Erwartungen zu rechtfertigen. Während in Klondike die Förderung des goldhaltigen Gesteins nur während des Winters geschieht, so wird am Atlin-See die hydraulische Förderung ausschliefslich im Sommer während ungefähr $3^1/_2$ Monaten bewerkstelligt[3]).

Die goldführenden Schichten in Neu-Schottland sind neuerdings gründlich untersucht worden. Es handelt sich hier um goldführende Schiefer, das Gestein ist von zahlreichen Adern von Quarz und Calcit durchzogen, die Gold in freiem Zustande und in verschiedenen Schwefelverbindungen reichlich enthalten. Man bringt in den Vereinigten Staaten diesen Lagern jetzt grosses Interesse entgegen[4]).

Bromly[5]) berichtet über die Zugutemachung der Golderze auf der Hauraki-Halbinsel (oder Coromandel-Halbinsel). Die letztere beherbergt eine grofse Zahl von in Andesit vorkommenden Goldlagerstätten, deren Erze theilweise durch Amalgamation mit der sich daran schliefsenden Verarbeitung der Tailings durch den Cyanidprocefs, theilweise durch diesen Procefs direct zu Gute gemacht werden.

---

[1]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 188. — [2]) Ibid. 1899, S. 497. — [3]) Ibid. 1899, S. 328; L'Illustration 1899, Nr. 2917, S. 42. — [4]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 478. — [5]) Ibid. 1899, S. 281.

Die Erze der Upper Thames bestehen aus Quarz mit äufserst fein vertheiltem Golde und eignen sich daher nicht für die Amalgamation. Sie werden daher direct gelaugt. Vor der Behandlung mit der Cyankaliumlauge werden die Erze stellenweise gebrannt und dann trocken gepocht, theils hält man es aber auch für vortheilhafter, nafs zu pochen, wobei das zur Auflockerung der Erze nöthige Brennen in besonderen Oefen fortfällt.

Ueber den westaustralischen Goldbergbau finden sich in der Literatur Mittheilungen, woraus hervorgeht, dafs derselbe zweifellos einer grofsen Zukunft entgegengeht [1]).

Auf der sehr wichtigen Hannaus-Brownhill-Grube ist eine Goldextractionsanlage nach dem System Pape-Henneberg errichtet worden.

Die Beschaffenheit der in grofser Menge vorhandenen unoxydirten Sulfiderze macht dasselbe ungeeignet für den gewöhnlichen Pochwerksbetrieb, das Gold ist ferner vielfach so fein, dafs das Amalgamationsverfahren völlig ausgeschlossen erscheint. Das goldführende Erzmittel ist theilweise stark kaolinhaltig und liefert bei der Nafszerkleinerung einen zähen Schlamm, welcher den Erfolg der Operation vereitelt. Schliefslich hat man noch mit dem Wassermangel der dortigen Landstriche zu rechnen.

In Berücksichtigung aller dieser Factoren hat sich folgendes Verfahren ausgebildet: Das rohe Erz wird mittelst Vorzerkleinerungsmaschine auf 25 mm Korngröfse reducirt, dann in rotirenden Trockencylindern vollständig von Feuchtigkeit befreit und in Kugelmühlen der Feinzerkleinerung unterworfen. Das hier resultirende Product wird mit Hülfe einer Luftsichtungsanlage, deren Princip auf der Gegenwirkung der Schwerkraft und eines circulirenden Luftstromes beruht, in groben Sand von reichem, in mittelgroben von geringerem Goldgehalt und in Feinmehl zerlegt. Der grobe Sand wird nach der Laugung in einer kleinen Amalgamirungsanlage in üblicher Weise weiter verarbeitet. Das zweite Sandproduct und die Feinmehle werden in Mischmaschinen mit Cyankalium in Erzschlamm umgewandelt und dieser in einem System von Rührbottichen bis zur völligen Lösung mit Cyankalium ausgelaugt. Der Schlamm wird durch Filterpressen gedrückt und die Prefskuchen werden mit schwacher Cyankaliumlösung und dann mit Wasser ausgewaschen, um die letzten Goldreste zu entfernen. Die Fällung des Goldes aus den Goldlösungen geschieht durch Zink. Die Betriebsresultate dieser Anlage waren überraschend gute. Das Gesammtausbringen betrug 91,37 Proc.

Argall [2]) beschreibt das bei den Werken der Metallic

---

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1899, S. 438 u. 489. — [2]) The Mineral Ind. 1898, p. 368; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 148.

Extraction Company im Staate Colorado in Anwendung stehende Verfahren zur Verarbeitung von Tellur-Golderzen. Die zersetzten Telluride werden direct, die unzersetzten nach vorhergehender Röstung mit Cyankalium ausgelaugt und alsdann das Gold aus der Lauge durch Zink gefällt. Das Erz wird in Steinbrechern vorgebrochen und dann in Röhrenöfen getrocknet. Die Röstung erfolgt ebenfalls in Röhrenöfen von ähnlicher Construction, wie die Trockenöfen.

Aus dem Pochwerksbetrieb selbst ist wenig Neues zu berichten. Ueber Goldverluste, die dadurch entstehen, dafs die Abwässer von den Pochwerken noch Gold gelöst fortführen, hat von Gernet Experimente ausgeführt. Das Resultat derselben war, dafs die Verluste nur hervorgerufen sein konnten durch Cyankalium, womit die Abwässer an verschiedenen Stellen des Betriebes leicht verunreinigt werden können. Es mufs grofse Sorgfalt angewendet werden, um diese Verluste zu verhindern [1]).

Ueber den Wasserverbrauch beim Pochwerksbetrieb macht Riter einige interessante Mittheilungen [2]).

Hinsichtlich des Chlorationsprocesses ist zunächst eine interessante Neuerung zu vermerken.

Auf der Utica Mine [3]) bei Angel's Camp in Californien wird zur Chlorirung in Bomben verflüssigtes Chlor angewendet. Dadurch ist es möglich, das Chlorgas unter Druck in das Chlorationsgefäfs zu bringen, wodurch die Einwirkung eine viel intensivere ist. Die Betriebsergebnisse sind sehr gute. Während früher, wo das in den Gasentwicklern aus Braunstein, Salz und Schwefelsäure hergestellte Chlor direct in die Chlorationsgefäfse geleitet wurde, die Kosten für eine Tonne Concentrates 7,80 Dollar betrugen, so sind sie jetzt auf 6,90 Dollar per Tonne herabgegangen. Die zur Chloration nöthige Zeit soll beim Arbeiten nach dieser Methode nur 20 Minuten betragen.

Hall [4]) beschreibt die Chloration der Golderze der Mount Morgan-Grube in Queensland. Daselbst werden die pyritischen Erze trocken zerkleinert und in von Richard construirten Schachtröstöfen geröstet. Das Erz gleitet in denselben auf geneigten Platten von oben herunter, derart, dafs zum Ende der Röstung die Geschwindigkeit der Vorwärtsbewegung verringert wird. Zum Schlufs wird durch Zufuhr von Sauerstoff die Oxydation vervollständigt. Diese Oefen sollen nur wenig Brennstoff brauchen, gestatten ein grofses Durchsetzquantum und liefern ein vollständig abgeröstetes Material. Das Röstgut wird in weiten oblongen, vier Fufs tiefen Laugegefäfsen mit Chlorwasser ausgelaugt. Die Laugegefäfse

---

[1]) Eng. and Min. Journ. 67, 441 (1899). — [2]) Ibid. 68, 278 (1899). — [3]) Ibid. 67, 467 (1899). — [4]) Ibid. 68, 426 (1899).

sind mit Beton ausgekleidet und haben am Boden ein Filter von grobem Sand. Das Auslaugen mit Chlorwasser geschieht in derselben Weise, wie mit Cyankaliumlauge, es ist aber für Erze, die Röstung nöthig haben, nach Ansicht des Verfassers billiger als das Cyanidverfahren und anwendbar bei Erzen, welche geringe Mengen Kupfer enthalten.

Was den Cyanidprocefs anbetrifft, so ist aufser dem, bei der Beschreibung der verschiedenen Goldextractionsanlagen Gesagten wenig Specielles mehr anzuführen.

Eine Arbeit von James behandelt die Auslaugung der Schlämme. Der Verfasser weist nach, dafs von den beiden bestehenden Methoden diejenige des Auslaugens und Waschens durch Decantation, wie es in Afrika geschieht, gegenüber der in Australien gebräuchlichen Methode, der Benutzung einer Filterpresse, den grofsen Vorzug der Billigkeit hat. Die Kosten betragen bei ersterem Verfahren 54 bis 72 Cents per Tonne, während sich die Kosten in Australien weit höher belaufen [1]).

Ueber die Scheidung von platinhaltigem Gold macht Přiwoznik einige interessante Mittheilungen. Die Scheidung erfolgt nach einander erst durch Salpetersäure, dann durch Königswasser, welches auf 100 ccm concentrirter Salzsäure 43 ccm concentrirte Salpetersäure und 143 ccm Wasser enthält. Königswasser von dieser Zusammensetzung löst Gold schon bei gewöhnlicher Temperatur, ohne Platin merklich anzugreifen [2]).

Dietzel beschreibt die elektrische Scheidung armen güldischen Silbers, wie sie sich in der allgemeinen Gold- und Silberscheideanstalt zu Pforzheim seit sechs Jahren praktisch bewährt hat. Es handelt sich hier hauptsächlich darum, die drei Componenten Gold, Silber und Kupfer in metallischem Zustande zu gewinnen. Dieses wird erreicht durch Anwendung einer schwach sauren Kupfernitratlösung als Elektrolyten. Im Wesentlichen gehen Kupfer und Silber anodisch in Lösung. Während Gold ungelöst bleibt, wird Kupfer an der Kathode, das Silber aufserhalb der Zelle ausgeschieden [3]).

Zuletzt sei noch ein Verfahren erwähnt, das der Compagnie de métallurgie générale in Brüssel patentirt ist. Dasselbe besteht darin aus Lösungen, welche Gold, Silber, Platin, Palladium, Tellur, Antimon, Arsen und Zinn als Sulfosalze enthalten, durch Kalk oder ein zersetzbares Kalksalz die vorgenannten Metalle aufser den drei letzten, welche in Lösung bleiben, zu fällen. Aus diesem Niederschlage können die Metalle dann leicht nach bekannten Methoden gewonnen werden [4]).

[1]) Eng. and Min. Journ. 67, 378 (1899). — [2]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 557. — [3]) Zeitschr. f. Elektroch. 6, 81. — [4]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 79; D. R.-P. 99315 v. 7. Sept. 1897.

Metallurgie des Kupfers.

Die Gesammtproduction der Welt im Jahre 1899 betrug 473818 long tons gegenüber 434329 long tons im vorhergehenden Jahre [1]). Sie ist also um 9,1 Proc. gestiegen, trotzdem steht die Zunahme in der Production nicht im Einklang mit dem stark ansteigenden Consum. Es war die Nachfrage nach Kupfer überall eine gesteigerte und der Preis desselben wurde aufserdem durch das Vorgehen einer Finanzgruppe in den Vereinigten Staaten zu einer derartigen Höhe getrieben, wie er seit der Bildung eines ähnlichen Ringes im Jahre 1889 nicht wieder gestanden hat. Der Durchschnittspreis für Kupfer betrug in London 24 Pfd. Sterl. 19 sh $1^1/_3$ d gegenüber 20 Pfd. Sterl. 8 sh 9 d im Jahre 1898.

Die Kupfergewinnung der ganzen Welt entfällt ihrer Hauptmenge nach auf die Vereinigten Staaten und zwar hauptsächlich auf die Bezirke von Butte, vom Lake superior, von Arizona und von Shasta County in Californien. Dieser letztere Bezirk ist erst in neuester Zeit durch seine Kupferproduction wichtig geworden. Die Erze sind Schwefelverbindungen des Kupfers und werden in der Hütte bei Keswick verarbeitet, wo die tägliche Verarbeitung 500 bis 600 Tonnen Erz beträgt [2]).

Eine interessante Angabe über die Aufbereitung des Kupfers am Oberen See findet sich in der Literatur. Das etwa 3 Proc. Cu als gediegenes Kupfer enthaltende Erz wird in einem, dem Dampfhammer ähnlichen Pochwerke zerkleinert. Das durch Siebsetzen gereinigte Kupfer wird direct in Flammöfen eingeschmolzen [3]).

M. Terril [4]) bespricht den englischen Kupferhüttenprocefs in Wales und schildert die Veränderungen, die derselbe erfahren hat. Die veränderte Beschaffenheit des zu behandelnden kupferhaltigen Materials hat zu einer Abkürzung des Processes geführt. Während früher arme geschwefelte Erze verarbeitet wurden, die zuerst auf Rohstein verschmolzen werden mufsten, empfängt jetzt der Schmelzer Producte von hohem Kupfergehalt (Kupfersteine, Kupferniederschläge und reiche Kupfererze), welche sofort oder nach vorhergehender Röstung auf fine metal verarbeitet werden. Das Verschmelzen auf coarse metal hat seine Wichtigkeit verloren und kommt nur noch als Hülfsoperation zur Gewinnung des Kupfers aus den Schlacken vom fine metal-Schmelzen in Betracht.

Unter den Neuerungen in der Kupferverhüttung sind anzuführen: Anwendung von mechanischen Röstöfen, Anwendung von Schachtöfen zum Reinigen der Schlacken, Einführung der Gas-

[1]) Chem.-Ztg. 1900, S. 364. — [2]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 291. — [3]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1899, S. 365. — [4]) Eng. and Min. Journ. v. 3. Dec. 1898; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 28.

feuerung, dann die Anwendung von feuerfesten Ziegeln als Herdfutter der Schmelzflammöfen und schliefslich die Einführung des sogenannten directen Processes.

Von den mechanischen Röstöfen werden zwei verschiedene Arten benutzt, der rotirende Cylinderofen von Oxland und Hocking und ein Ofen mit feststehendem Herd und wanderndem Röstkrähl. Die Betriebskosten der Röstung sind bei letzterem geringer.

Die Anwendung von feuerfesten Ziegeln zur Ausfütterung des Herdes bezweckt eine gröfsere Haltbarkeit des letzteren und eine Verminderung der Kupferverluste durch Eindringen des metallischen Kupfers in den Herd, welches bei Anwendung eines Quarz- oder Sandfutters in beträchtlichem Maasse eintritt.

Nach dem sogenannten directen Procefs wird das fine metal direct, ohne es dem Röstschmelzen zu unterwerfen, auf raffinirtes Kupfer verarbeitet. Ein Theil des fine metal wird todt geröstet und dann mit einer solchen Menge ungeröstetem Material verschmolzen, dafs sämmtliches Kupfer unter Bildung von schwefliger Säure ausgeschieden wird.

Da hier die Reaction zwischen Kupferoxyd und Schwefelkupfer nach Erreichung der erforderlichen Temperatur sofort eintritt, so verläuft der Procefs schneller als nach der alten Methode, wo zur Oxydation des Schwefelkupfers der Sauerstoff allmählich der Luft entnommen werden mufste. Aufserdem ist der Metallverlust erheblich geringer als beim Röstschmelzen. In Folge dessen und auf Grund des soeben Erörterten ist der sogenannte directe Procefs erheblich billiger als der alte Procefs, der mit dem Röstschmelzen verbunden war.

Kroupa[1]) hat den soeben geschilderten directen Procefs gleichfalls einer näheren Besprechung unterzogen, welche manches Beachtenswerthe enthält.

Der O'Harra-Röstofen, an dessen Vervollkommnung schon Allen und Brown gearbeitet haben, hat durch Hixon eine Veränderung erfahren. Bei diesem Hixon'schen Röstofen sind die zur Führung der Rechen bestimmten Canäle für jeden Herd in die Herdsohle selbst verlegt. Diese Canäle sind aus gufseisernen Leitungen gebildet, deren ausgebauchte Wandungen sich nach oben verengen und hier den zur Führung der Krählen dienenden Schlitz bilden. In diese eingemauerten gufseisernen Leitungen wird Luft zugeführt, wodurch dieselben und die zweirädrigen Gestelle sammt Drahtseil gekühlt werden. Die eingeführte Luft wird aber erwärmt und streicht dann durch die Längsschlitze auf die Ofenherde, wo sie zur besseren Verbrennung und Röstung beiträgt[2]).

---

[1]) Oesterr. Zeitschr. für Berg- und Hüttenw. 1899, S. 241 u. 396. — [2]) Ibid. 1899, S. 6.

Ueber die Analyse des Raffinadkupfers hat Pawek eine Arbeit veröffentlicht, in der die mannigfachen Fortschritte auf diesem Gebiete besprochen werden [1]).

Eine Methode, das raffinirte Kupfer auf seine Reinheit zu prüfen, wird besprochen. Dieselbe besteht darin, das Kupfer mit reinem Zink zu legiren und den Bruch des erhaltenen Probezains zu untersuchen. Schon ein Gehalt von weniger als 0,01 Proc. Sb läfst auf dem Bruch glänzende Facetten erscheinen [2]).

Einige Betrachtungen über Erscheinungen bei der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen theilt Foerster mit. Das zäheste Kupfer wurde bei Temperaturen von 35 bis 40° erhalten. Der Elektrolyt war sauer [3]).

Ueber das Thema „Die Beständigkeit der gebräuchlichen Kupferlegirungen“ hat Diegel eine beachtenswerthe Arbeit veröffentlicht, welche manches Neue und Interessante bietet [4]).

Zum Schlufs sei noch an dieser Stelle ein Aufsatz erwähnt, der Mittheilungen über das Pyritschmelzen enthält. Die hier beschriebenen Oefen für kleine Productionen von 5 bis 10 Tonnen Erz bestehen aus Cylindern von Stahlplatten, die gröfseren Oefen für Productionen von 10 bis 100 Tonnen in 24 Stunden sind Wassermantelöfen mit 4 bis 10 Formen, welche mit einem den Ofen umgebenden Windrohre durch Hängerohre in Verbindung stehen [5]).

Metallurgie des Nickels.

Ueber die Metallurgie des Nickels selbst ist nichts Neues im verflossenen Jahre berichtet worden. Immer mehr erkennt man aber die wichtigen Eigenschaften, welche Nickel dem Stahl verleiht, wenn es mit demselben legirt wird.

Ein Aufsatz in Stahl und Eisen behandelt die neueren Verwendungen von Nickelstahl [6]). Die geringe Wärmeausdehnung einzelner Stahlsorten gestattet eine vielseitige Verwendung, besonders zur Herstellung von bisher nicht ausführbaren Apparaten. Die Ausdehnung wechselt mit dem Nickelgehalt, so dafs sich genaue Abstufungen in der Wärmeausdehnung durch entsprechende Legirungen erzielen lassen. Diese Eigenschaften, verbunden mit den elastischen und magnetischen Eigenschaften, die Nickel dem Nickelstahl ertheilt, machen letztere Legirung zu einer für die Technik hervorragend wichtigen. Seine vielseitige Anwendung steigt von Tag zu Tag.

---

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1899, S. 265, 281, 295 u. 303. — [2]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 213. — [3]) Ibid. 1899, S. 473. — [4]) Stahl u. Eisen 1899, S. 170 u. 224; Marine-Rundschau 1898, S. 1485—1550. — [5]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 14. — [6]) Stahl u. Eisen 1899, S. 47.

Ferner sind noch einige specielle Mittheilungen über Nickelstahl zu erwähnen.

White hat Versuche mit Nieten aus dieser Legirung bei verschiedenen Temperaturen angestellt, woraus sich ergiebt, dafs eine $^3/_4''$ Nickelstahlniete eine $1^1/_{16}''$ oder gar $1^1/_3''$ Niete aus gewöhnlichem Stahl ersetzen kann[1]).

Desgleichen hat Jarrow einen Vortrag vor der Institution of Naval Architects in Newcastle-on-Tyne gehalten, worin er die Versuche bespricht, die er mit Sicderöhren aus Nickelstahl im Vergleich mit gewöhnlichen Flufseisenröhren angestellt hat. Das Ergebnis derselben war eine weit gröfsere Festigkeit der Röhren aus Nickelstahl. Wenn auch der Nickelstahl theurer sei, so stände doch nach Ansicht des Redners der höhere Preis in richtigem Verhältnifs zu seiner gröfseren Festigkeit[2]).

Jordan berichtet wieder über andere Specialstudien, die Guillaume über Nickelstahl gemacht hat. Letzterer unterscheidet in magnetischer Beziehung zwei Arten von Legirungen. Er nennt sie alliages réversibles, Legirungen mit 25 Proc. und mehr Nickelgehalt, welche bei ca. 300° ihre magnetischen Eigenschaften verlieren, sie jedoch nach dem Erkalten wiedergewinnen und alliages irréversibles, Legirungen von unter 25 Proc., welche bei 300 bis 400° ihre magnetischen Eigenschaften verlieren, sie aber nach dem Erkalten entweder gar nicht mehr oder nur erst dann wiedergewinnen, wenn man sie unter 0° abkühlt[3]).

Metallurgie des Platins.

Ueber die Metallurgie des Platins ist auch im verflossenen Jahre wenig veröffentlicht worden.

Erfreulich bei der starken Nachfrage nach diesem Metall ist es, dafs in Fitfield in Neu-Süd-Wales grofse Lager hiervon aufgefunden worden sind. Gelegentlich sind Platinkörner im Gewicht von einigen Decigrammen bis zu 8 g gefunden worden. Das gewonnene Rohplatin besteht aus ca. 75 Proc. Pt[4]).

Das Vorkommen und die Gewinnung des Platins in Rufsland beschreibt Henry Louis. Besonderes Interesse in diesem Aufsatze verdient die Schilderung des in Rufsland angewandten Raffinirverfahrens[5]).

---

[1]) Stahl u. Eisen 1899, S. 1020. — [2]) Ibid. 1899, S. 822. — [3]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 304. — [4]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1899, S. 250. — [5]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 362; The Min. Ind. 1898, S. 539.

Metallurgie des Silbers.

Der Silbermarkt zeigt eine geringe Steigerung der Preise. In London betrug der Durchschnittspreis 27,313 d gegenüber 26,9417 d pro Unze im Jahre 1898[1]).

Hinsichtlich der Metallurgie des Silbers selbst sind nachstehende Arbeiten zu erwähnen:

Malvern W. Iles[2]) hat an der Hand der auf den Globe Smelting-Werken in Denver (Colorado) erhaltenen Betriebsresultate den Versuch gemacht, zu ermitteln, wodurch im Hüttenbetrieb der Silberverlust bedingt ist.

In dieser sehr ausführlichen und interessanten Arbeit äufsert sich der Verfasser dahin, dafs auf denselben die Bildung des Steines von wesentlichem Einflusse ist, weniger die Quantität des Steinfalls als die Qualität des Steines. Silber findet sich in letzterem leicht als Sulfid. Wichtig ist es daher, unter Anwendung von viel Blei in der Beschickung und unter Benutzung einer sehr kieselsäurereichen Schlacke, einen geringhaltigen Stein herzustellen.

Bedürfnifs sind gröfsere Gefäfse zur Aufnahme von Stein und Schlacke, ferner müssen Mittel gefunden werden, um den Stein möglichst gut von der Schlacke zu trennen. Es ist metallurgisch und finanziell unpraktisch, Schlacken mit mehr als 6 Proc. Zn zu erzeugen.

Legrand[3]), Director der Cie. minière et métallurgique de l'Horcajo, schildert das Verfahren von Netto zur Extraction gold- und silberhaltiger Erze und hebt hervor, dafs sich dieses Verfahren für letztere durchaus bewährt hat, bei ersteren liegen noch keine praktischen Resultate vor.

Das Verfahren für silberhaltige Erze besteht darin, das chlorirend geröstete Erz mit einer 0,3 proc. Cyankaliumlösung auszulaugen und das Silber durch Salzsäure zu fällen. Es mufs hervorgehoben werden, dafs ein hoher Bleigehalt im Erz den Procefs nicht hindert. Der Bleiglanz geht bei der Röstung in Bleisulfat über, welches vollständig unversehrt nach der Laugung mit Cyankalium zurückbleibt.

Was die Verhüttung der Golderze nach dem Netto'schen Verfahren anbetrifft, so unterscheidet sie sich von dem gewöhnlichen Cyanidprocefs dadurch, dafs das Gold aus saurer Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure elektrolytisch gefällt wird.

Auch auf der Chloride Point Mine wird Silber aus geringhaltigen Erzen durch Cyankaliumlaugerei gewonnen.

---

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1899, S. 36. — [2]) Eng. and Min. Journ. 68, 340 u. 367 (1899); Chem.-Ztg., Rep. 1899, S. 320. — [3]) Rev. univ. 1899, S. 125, Februar.

Das Silber ist als Chlorsilber vorhanden und bei der leichten Löslichkeit desselben in Cyankaliumlauge sind die Kosten des Verfahrens nicht hoch. Das Ausbringen an Edelmetallen beträgt 65 bis 77 Proc. Die Erze enthalten per Tonne 18 bis 28 Unzen Silber und aufserdem für 50 Cents bis 1 Dollar Gold [1]).

Einen interessanten Beitrag zur Theorie des Patioprocesses liefert Fernandez. Bekanntlich gehen die Ansichten darüber aus einander, ob es Cupro- oder Cuprichlorid ist, welches die Hauptrolle bei der Bildung des Chlorsilbers spielt. Fernandez, dessen Theorie in Mexico die meisten Anhänger hat, ist in Folge vieler Versuche, die er darüber angestellt hat, der Ansicht, dafs in der Torta ein Cuprichlorid bei gleichzeitiger Chloration des Silbers gebildet wird und dafs bei dieser Chloration ein Silberchlorür entsteht, welches durch das überschüssige Kochsalz aufgelöst wird. Aus dieser Lösung wird schliefslich das Silber durch Quecksilber unter Bildung von Mercurochlorid reducirt [2]).

Metallurgie des Quecksilbers.

Auch in der Quecksilberverhüttung ist im verflossenen Jahre eine rege Thätigkeit zu verzeichnen gewesen und es sind Arbeiten veröffentlicht worden, die manche interessante Mittheilung über dies Gebiet enthalten.

Zunächst ist eine Abhandlung von Spirek [3]) zu erwähnen, worin sich der Verfasser über die allgemeinen Grundlagen der Gewinnung des Quecksilbers verbreitet. Aufser dem Czermak-Spirek-Schüttofen für pulverförmiges Erz, welcher durch Text und Zeichnungen erläutert wird, bespricht Spirek des Näheren die zur Verarbeitung der Stückerze dienenden Schachtöfen und die Condensatoren von Czermak.

Wedding [4]) bespricht die Verdichtung der Eisenerzröstgase und die Quecksilbergewinnung zu Kotterbach in Oberungarn.

Die Kotterbacher erzführenden Gänge bestehen ihrer Hauptmasse nach aus Spatheisenstein. Untergeordnet treten Antimon-, Arsen- und Quecksilberfahlerze in Form von Linsen, Nestern und Adern in der Gangmasse unregelmäfsig eingesprengt auf.

Die Spatheisensteine werden aufbereitet und in Schachtöfen geröstet, wobei durch vorzügliche Einrichtungen die Schwefel- und

[1]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 255; Eng. and Min. Journ. v. 19. Nov. 1898, S. 605. — [2]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1899, S. 516. — [3]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 316; The Min. Ind. 1898, S. 568. — [4]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 474.

Quecksilberdämpfe enthaltenden Röstgase verdichtet und aufgesaugt werden.

Die Quecksilbergewinnung aus den Fahlerzen geschieht nach vorhergehender Aufbereitung durch Rösten in gepanzerten Schachtschüttöfen nach dem System Czermak. Die Condensation der Quecksilberdämpfe geschieht in stehenden elliptischen Steinzeugcondensatoren, welche von aufsen mit Wasser berieselt werden und 5 cm tief in einen mit Wasser gefüllten eisernen, innen mit Cement überzogenen Behälter eintauchen.

Hinsichtlich der Quecksilberbestimmung ist eine Modification der Eschka'schen Golddeckelprobe für schwefelantimon- und schwefelarsenhaltige Quecksilberfahlerze von Janda ausgearbeitet worden.

Anstatt die Substanz nur mit Eisensinter und Zinkweifs zu beschicken, wie es früher geschah und bei welchem Verfahren man immer grofse Differenzen erhielt, wird nach der neuen Methode noch Soda und Braunstein hinzugegeben. Die Uebereinstimmung der Proben soll eine sehr genaue sein [1]).

Metallurgie des Zinks.

Die Zinkproduction ist im verflossenen Jahre bedeutend gestiegen. Die Vereinigten Staaten producirten 135 796 short tons, gegenüber 114 107 short tons im Vorjahre. Der Durchschnittspreis für Zink in London war 24 Pfd. Sterl. 19 sh $1^1/_3$ d, gegenüber 20 Pfd. Sterl. 8 sh 9 d im Jahre 1898 [2]).

Ueber die Metallurgie des Zinks selbst ist im verflossenen Jahre wenig Neues veröffentlicht worden.

Ein Vortrag von Cowper-Coles behandelt die elektrolytische Verarbeitung complexer sulfidischer Erze. Der Redner giebt eine allgemeine Uebersicht über die bisher vorgeschlagenen Methoden und geht dann näher auf sein eigenes Verfahren ein [3]).

Förster und Günther veröffentlichen Experimente über die Elektrolyse von Zinkchloridlösungen und die Natur des Zinkschwammes. Letzterer entstand stets nur dann, wenn die Zinkchloridlösungen gröfsere Mengen vom aufgeschwemmten Oxychlorid enthielten und nicht mehr fähig waren, basische Zinksalze aufzunehmen. Die Bildung des schwammförmigen Zinks läfst sich verhindern, indem man den Elektrolyten schwach sauer hält und ihn mit nicht zu geringer Geschwindigkeit fortwährend an der Kathode vorbeiführt [4]).

---

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1899, S. 205. — [2]) Ibid. 1900, S. 36. — [3]) Electrician 44 (1899); Zeitschr. f. Elektrochem. 1899, S. 355. — [4]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 17.

Metallurgie des Zinns.

Die Weltproduction an Zinn hat nur ganz unbedeutend im verflossenen Jahre zugenommen. Sie betrug 71500 long tons gegenüber 71365 long tons im Jahre 1898. Die Nachfrage war eine sehr gesteigerte und der Zinnpreis stieg in Folge dessen dermaſsen, daſs er in der Mitte des Jahres um über ein Drittel höher stand als zu Anfang desselben.

Ueber das Verschmelzen der Zinnerze auf den Mount-Bischoff-Werken in Tasmania hat Louis[1]) eine interessante Abhandlung veröffentlicht. Das Erz, das in cornischen Flammöfen verschmolzen wird, besteht in den meisten Fällen zu zwei Dritteln aus Erzen der Grube Mount Bischoff, die hauptsächlich durch Eisenoxyd verunreinigt sind, und zu einem Drittel aus quarzhaltigen Alluvialerzen von der Ostküste Tasmanias. Das Erz wird so gattirt, daſs der Eisengehalt des Mount-Bischoff-Erzes durch den Kieselsäuregehalt des Alluvialerzes verschlackt wird.

Die Beschickung besteht aus 2,5 Tonnen Erzgattirung und 0,5 Tonnen Kohlenklein. Sobald sich die Massen in gutem Flusse befinden, wird das Zinn durch ein Stichloch in den vor dem Ofen befindlichen Sumpf abgestochen.

Die im Ofen verbliebene Schlacke wird noch eine Stunde lang einem scharfen Feuer ausgesetzt und dann in Sandbetten abgelassen. Das Zinn wird in Kesseln raffinirt. Die Schlacke vom Erzschmelzen wird noch einmal in den Erzschmelzöfen verschmolzen.

Ueber die Tostedter Zinnwerke von Robertson und Bense macht Borchers einige Mittheilungen, die eine dankenswerthe Berichtigung der bisher fehlerhaften Literaturangaben darstellen[2]).

[1]) Min. Ind. 1898, S. 649; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 174. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 245 (1899).

Brenn- und Explosivstoffe; anorganisch-chemische Technik.

Von

C. Haeufsermann.

An der Spitze des diesjährigen Berichtes ist des am 19. September 1899 erfolgten Todes von August Scheurer-Kestner zu gedenken, eines Mannes, welcher sich nicht nur durch seine ausgedehnten Untersuchungen über die Verbrennungswärme der Steinkohlen, sondern auch durch zahlreiche andere Arbeiten anorganisch-technischer Richtung, sowie als Elsässer Grofsindustrieller einen geachteten Namen verschafft hat. In weitesten Kreisen wurde er noch in seinen letzten Lebensjahren dadurch bekannt, dafs er den Anstofs zur Revision des Dreyfusprocesses gab.

Auch der rastlosen Thätigkeit des am 26. Februar verstorbenen Commerzienraths Carl Friedrich Clemm verdankt die chemische Industrie manche Anregungen; insbesondere hat sich Clemm grofse Verdienste um die Entwickelung der Zellstoffindustrie erworben.

Brennstoffe.

Calorimetrie. Bei der Bestimmung des Heizwerthes verschiedenartiger Brennstoffe, wie Braunkohle, Torf, Spiritus etc., mittelst der Berthelot-Mahler'schen bezw. Kroeker'schen Bombe hat L. C. Wolff[1]) versucht, auch die Aenderungen der Temperatur und des Druckes im Inneren der Bombe ziffernmäfsig zu verfolgen. Das bis jetzt vorliegende Beobachtungsmaterial ist jedoch nach Ansicht des Berichterstatters nicht ausreichend, um allgemeinere Schlüsse zu gestatten und sollen erst noch weitere Mittheilungen abgewartet werden, ehe dem Gegenstande an dieser Stelle näher getreten wird.

---

[1]) Zeitschr. d. Ver. Deutscher Ingenieure 1899, S. 331.

Holz. Ueber die Fabrikation von technischen Producten, welche aus mehr oder weniger weitgehend verändertem Holzstoffe hergestellt und unter der Bezeichnung Pergamentpapier, Vulcanfiber, Cellulith, Celluloid, Pegmoid etc. in den Handel gebracht werden, berichtet S. Ferenczi [1]) in zusammenfassender Form, ohne dafs jedoch der Inhalt der betreffenden Abhandlung Anspruch auf Neuheit machen kann.

An Stelle des gewöhnlichen Verfahrens zur trockenen Destillation des Holzes empfiehlt M. Waisbein [2]), die Zersetzung in einem Strome hoch erhitzter indifferenter Gase vorzunehmen und dabei vom Erhitzen der Retorten von aufsen ganz abzusehen.

Man wird der Versicherung des Erfinders, dafs sein Verfahren reinere Destillationsproducte liefert und dafs die Ausbeute an Essigsäure eine wesentlich bessere ist, um so eher Glauben schenken, als Violette schon vor einer langen Reihe von Jahren auf die Vortheile der Destillation bei möglichst niedriger und gleichförmiger Temperatur hingewiesen hat. Vermuthlich läfst sich derselbe Effect auch dadurch erzielen, dafs man das Destillationsgefäfs im Metallbade erhitzt, wie sich dieser Modus auch bei der Verarbeitung des Calciumacetats [3]) auf Aceton als sehr vortheilhaft erwiesen hat.

Torf und Braunkohlen. Die auf den Torf bezüglichen Publicationen beschränken sich auf eine Notiz über die Natur der Huminsäure [4]). Ueber Braunkohlen liegen mehrere Mittheilungen vor. Eine derselben hat den Chemismus der Briketirung [5]) zum Gegenstande, enthält jedoch kein neues Material, durch welches diese Frage geklärt wird. Grösseres Interesse beanspruchen die Angaben E. v. Boyens [6]) über die Natur des Bitumens, welches der Braunkohle durch Extrahiren mittelst Benzin oder auch durch Schweelen mittelst Wasserdampf von 250° entzogen werden kann. Dieses als Montanwachs bezeichnete Product stellt im gereinigten Zustande eine gelblichweifse krystallinische Masse von gröfserer Härte und von höherem Schmelzpunkt als Paraffin dar und besteht im Wesentlichen aus einem alkalilöslichen, von v. Boyen als Montansäure bezeichneten Theil (Schmelzpunkt 80°) und einem ungesättigten Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 60,5°. Ueber das Vorkommen eines Kohlenwasserstoffs von der Formel $C_{16}H_{18}$ im Braunkohlentheer liegt eine vorläufige Mittheilung von E. Oehler [8]) vor.

Steinkohlen. Mittheilungen über Lagerstätten bestimmter Bezirke und über die Production einzelner Länder liegen nur in

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 51. — [2]) Ibid. S. 153. — [3]) Ueber die Gewinnung von Calciumacetat aus Holzessig und über die Herstellung von Essigäther s. Chandelon, Chem.-Ztg. 1899, S. 252. — [4]) Landwirthschaftliche Versuchsstat. Nr. 51, S. 153. — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 187. — [6]) D. R.-P. 101 378. — [7]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 561. — [8]) Aufserdem sind Analysen von griechischen Braunkohlenproben mitgetheilt worden. Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 1133.

beschränkter Anzahl vor. Erwähnenswerth ist hierunter insbesondere ein von E. Jensch[1]) bei Gelegenheit der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Königshütte gehaltener Vortrag über das Steinkohlenvorkommen in Oberschlesien, sowie eine Angabe von Lutugin[2]), nach welcher die genauer untersuchten Flötze des Donezgebietes ca. 60 Milliarden Pud für Kokerei geeignete Kohlen und ca. 350 Milliarden Pud Anthracite einschliefsen, deren Gewinnung keine allzu grofse Schwierigkeiten bietet. Weiterhin ist aus den Veröffentlichungen des statistischen Amtes der Vereinigten Staaten[3]) zu entnehmen, dafs die Kohlenförderung dieses Landes von 1870 bis 1898 von 32863600 t auf 147860380 t gestiegen ist.

Ueber Lagerungsverluste und Selbstentzündung von Steinkohlen berichtet sehr ausführlich F. Fischer[4]), welcher auf Grund von Versuchen zu der Annahme gelangt ist, dafs der mittelst Bromwasser bestimmbare Gehalt der Kohlen an ungesättigten Substanzen einen Mafsstab für die Neigung zur Sauerstoffabsorption bezw. zur Selbstentzündung bildet.

Ueber die Anwendbarkeit der Röntgenstrahlen zur Ermittelung des Aschengehaltes fossiler Brennstoffe sind von Thörner[5]), F. Fischer[6]), sowie von Curiot[7]) Untersuchungen angestellt worden, welche zu dem Ergebnisse geführt haben, dafs die anorganische Substanz sehr ungleichförmig in der Kohle vertheilt ist und dafs deshalb eine genaue Bestimmung des Aschengehaltes auf dem Wege der Durchleuchtung nicht möglich ist.

Generatorgase. Das bereits im 7. Jahrgange, S. 296, besprochene Dellwik'sche Wassergasverfahren[8]) ist neuerdings weiter vervollkommnet worden und liefert jetzt aus 1 kg Koks bis zu 2,5 cbm Wassergas von guter Beschaffenheit. In Folge dessen wird das Wassergas in steigendem Mafse sowohl im reinen[9]) wie im carburirten Zustande zu Beleuchtungszwecken verwendet und aufserdem mengen einzelne Leuchtgasfabriken, welche ihre Leistungsfähigkeit erhöhen wollen, ohne die Zahl ihrer Retorten-

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 585. — [2]) Chem.-Ztg., Repertor., 1899, S. 287. — [3]) Electr. World 1899, S. 362. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 564, 764, 788, 948. Ueber die Bildung von Schwefel und Salmiakkrystallen in Brand gerathener Kohlenhaufen, s. ibid. S. 1242. — [5]) Chem.-Ztg. 1897, S. 434. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, S. 3. — [7]) Glückauf 1899, S. 773. — [8]) D. R.-P. 105511 v. 1. Dec. 1896. Näheres über das Dellwik'sche Verfahren findet sich in der Schrift von H. Dicke, Dellwik-Fleischer's Verfahren und Generatoren zur Erzeugung von Wassergas. Frankfurt a. M. Im Auszuge: Dingler's polyt. Journ. 314, 65, 81. — [9]) Untersuchungen über die Vorgänge im Generator sind namentlich von G. Lunge, Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1899, S. 593, angestellt worden, während über die Bedeutung der Dellwik'schen Erfindung sich H. Croissant, ibid. S. 91, 110, u. Macadam, Gas World 1899, S. 172 äufsern, s. auch Zeitschr. d. Ver. Deutscher Ingenieure 1899, S. 1405.

öfen zu vermehren, dem Steinkohlengas einen gröfseren Procentsatz Wassergas bei, worauf sie dann die Leuchtkraft des Gasgemisches durch Carburiren mittelst Benzol auf die erforderliche Stärke bringen.

Aufserdem hat sich das Wassergas in der neuesten Zeit in viele, auf hohe Hitzegrade angewiesene Betriebe, so namentlich in metallurgische, keramische und chemische Etablissements, in Glashütten etc. einzuführen vermocht und da es sich auch für Gasmotoren geeignet erwiesen hat, so darf man wohl annehmen, dafs die Dellwik'sche Erfindung dem Bestreben, die Kohlen rationeller wie bisher auszunutzen, erheblich Vorschub leisten wird[1]).

Auch das Hochofengichtgas, von welchem pro 100 kg producirtes Roheisen ca. 450 cbm abfallen, wird neuerdings in erhöhtem Mafse zur Wärme- und Krafterzeugung benutzt, nachdem die sich der vollkommenen Entstaubung entgegenstellenden Schwierigkeiten gröfstentheils überwunden sind[2]).

Feuerungstechnik. Die von H. B. Dixon[3]) mitgetheilte Beobachtung, dafs Kohle im Luftstrome bei 500° zunächst zu Kohlenoxyd und erst mittelbar zu Kohlensäure verbrennt, kann keinen Anspruch auf Neuheit machen, indem R. Ernst[4]) die hier in Betracht kommenden Verhältnisse schon vor einer Reihe von Jahren klargelegt hat.

Ueber Construction und Wirkungsweise von Feuerungsanlagen liegt eine ziemlich grofse Anzahl von Veröffentlichungen vor. In erster Linie ist hier die im Auftrage des Vereins Deutscher Ingenieure von E. Haier bearbeitete Zusammenstellung von „Dampfkesselfeuerungen zur Erzielung einer möglichst rauchfreien Verbrennung" zu nennen, welche mit vorzüglichen Abbildungen ausgestattet und als selbständiges Werk erschienen ist[5]).

Aufserdem hat A. Pütsch[6]) die seit 1885 auf dem Gebiete der Gas- und Kohlenstaubfeuerung ertheilten deutschen Patente in zusammenhängender Form bearbeitet und weiterhin sind neue Feuerungsconstructionen von zum Theil allgemeiner Anwendbarkeit beschrieben worden, unter welchen hier nur die rauchfreie, verstellbare Schrägrostfeuerung von Kraft[7]), die Heckmann'sche Feuerung[8]), sowie die Kohlenstaubfeuerung von Freitag[9]) genannt werden können.

---

[1]) Ueber das Vorkommen von Eisenkohlenoxyd im Wassergas und die Mittel, die Bildung dieser Eisenverbindung zu verhüten, haben van Brenkeleveen u. ter Host, Journ. f. Gasbeleuchtung 1899, S. 750, Mittheilungen gemacht. — [2]) Zegringer, Stahl u. Eisen 1899, S. 664; Disdier, ibid. S. 533; v. Ihering, Journ. f. Gasbeleuchtung 1899, S. 225; Lürmann, Chem.-Ztg. 1899, S. 379. — [3]) Journ. Chem. Soc. 75, 630. — [4]) Dieses Jahrb. 2, 321. — [5]) Verlag von R. Springer, Berlin 1899. — [6]) Berlin, L. Simion, 1899. — [7]) Zeitschr. d. Ver. Deutscher Ingenieure 1899, S. 521. — [8]) Ibid. S. 728. — [9]) Ibid. S. 988.

Auch die Abgas- bezw. die Rauchfrage ist im Laufe des Berichtsjahres von mehreren Seiten erörtert worden. Zunächst sind H. Ost und C. Wehmer[1]) auf Grund eigener Untersuchungen zu der Ansicht gelangt, dafs Rauchgase, welche nicht über 0,1 Vol.-Proc. schweflige Säure enthalten, in ebenem Gelände keine merklichen Vegetationsschäden anrichten, falls sie aus hohen Schornsteinen austreten. Das fast immer der Rauchwirkung zugeschriebene Kränkeln der Bäume in Stadt- und Industriebezirken wird nach Ansicht dieser Autoren in vielen Fällen nur durch Strafsenstaub, durch mangelnde Bewässerung oder durch ungünstige Bodenbeschaffenheit verursacht.

Im Einklange hiermit steht die Beobachtung von W. Thörner[2]), dafs in den Feuergasen schwefelkieshaltender Brennstoffe neben schwefliger Säure auch Schwefelsäure auftritt. Letztere wird jedoch keineswegs vollständig durch den Schornstein abgeführt, sondern zum grofsen Theil zugleich mit der Flugasche in den Feuercanälen bezw. an Dampfkesselwandungen niedergeschlagen, woselbst sie — jedoch nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit — mit der Zeit erhebliche Zerstörungen zu verursachen vermag.

Wesentlich anders liegen allerdings die Verhältnisse bei den Hofmann'schen Ringöfen, deren Abgase für die Vegetation der Umgebung nach Cl. Winkler[3]) besonders deshalb schädlich sein sollen, weil sie neben sauren Gasen sehr viel Wasserdampf enthalten, welcher sich beim Austritt in die Atmosphäre condensiren und so zur Entstehung stark saurer Nebeltröpfchen Veranlassung geben kann.

Nach E. Cramer[4]) wirken jedoch die Ringofengase nicht schädlicher, als die Verbrennungsgase der Dampfkessel und sind die von C. Winkler geäufserten Ansichten keineswegs in ihrem ganzen Umfange zutreffend.

Auch die Verfahren zur Rauchgasuntersuchung sind mehr oder weniger vervollkommnet worden; doch mufs bezüglich dieser Seite der Rauchgasfrage auf die Originalabhandlungen verwiesen werden[5]).

Leuchtgas, Acetylen und Carbid. Die Mehrzahl der auf die Fabrikation und die Verwendung des Leuchtgases bezüglichen Veröffentlichungen ist nur für den Fachmann von Interesse und eignet sich deshalb nicht für eine Besprechung im Texte dieses Berichtes[6]). Erwähnt zu werden verdient dagegen ein von

---

[1]) Die Chemische Industrie 1899, S. 233. — [2]) Chem.-Ztg. 1899, S. 332. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 640. — [4]) Chem.-Ztg. 1899, S. 212. — [5]) P. Fuchs, Die Chemische Industrie 1899, S. 109, 382. H. Ost, ibid. S. 139, s. ferner: Ueber das Arndt'sche Absorptionsöconometer, Zeitschr. d. Ver. Deutscher Ingenieure 1899, S. 23. W. Hempel, Gasanalytische Methoden, 3. Aufl. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1900. Loew, Die Lösung der Rauch- und Rufsfrage durch eine neue Theorie der Rauchverbrennung. Berlin, M Krayn, 1899. — [6]) Verfahren zur Verwerthung schwerer Theer-

H. Bunte auf der 39. Jahresversammlung des Vereins Deutscher Gas- und Wasserfachmänner gehaltener Vortrag, aus welchem hervorgeht, dafs das Wasssersstoffgas, trotzdem es dem Volumen nach annähernd die Hälfte des Leuchtgases ausmacht, nur ca. 22 Proc. der pro 1 cbm Leuchtgas entwickelten Gesammtwärme erzeugt und dafs sich Leuchtgas an den Selbstzündern [1]) um so leichter entzündet, je reicher es an Wasserstoffgas ist.

Auch die Literatur über Acetylen kann hier mit Ausnahme einer Abhandlung von H. Erdmann [2]): „Ueber den gegenwärtigen Stand der Acetylenindustrie" und der die Reinigungsmittel betreffenden Notizen nicht weiter berücksichtigt werden, da sie im Uebrigen nur Constructionen [3]) von Acetylenentwicklern zum Gegenstande hat. Was die einzelnen Reinigungsmittel anbelangt, so ist neuerdings neben den schon im vorigen Jahrgange [4]) erwähnten namentlich auch der Chlorkalk empfohlen worden. In Folge von Explosionen, welche beim Ueberleiten von rohem Acetylen über eine Mischung von Chlorkalk mit Sägespänen eintreten, haben dann G. Benz [5]), sowie F. B. Ahrens [6]) das Verhalten derartiger Gemenge näher untersucht und festgestellt, dafs mit Wasser angefeuchtete Mischungen von Chlorkalk und Sägespänen sich von selbst erhitzen und dafs bei Verwendung von Kieselguhr, Ziegelmehl etc. an Stelle von Holzsubstanz keine Gefahr zu befürchten ist [7]).

Wenn man sich auch heute über die Zukunft des Acetylens noch

öle bei der Gasbereitung, G. Schultz, D. R.-P. 101 863 u. 105 582. Cyangewinnung aus Kohlengas, Scharrer, Journ. f. Gasbeleuchtung 1899, S. 877. Bestimmung des Benzoldampfes im Leuchtgas. O. Pfeiffer, ibid. S. 697. Glühkörper aus vanadinsaurem Zinkoxyd, D. R.-P. 105 172. Zusatz zu 92 021. Glühkörper, welche neben Cer und Thor noch Indium, Gallium etc. enthalten: D. R.-P. 104 668. Zusammensetzung des Beschlages an Rauchfängern der Gasglühlichtapparate: C. Killing, Journ. f. Gasbeleuchtung 1899, S. 841. Chem. Centralbl. 1900, 1, 154. — [1]) Die chemischen Gasselbst- und Fernzünder bestehen im Wesentlichen aus einer Pille von Platinschwamm, welche nach dem Vorgange von Rosenfelder bezw. Duke mit einem Platindrahte in Verbindung gebracht und dadurch vom Platinmohr aus erhitzt wird. Journ. f. Gasbeleuchtung 1899, S. 737, 776. — [2]) Die Chemische Industrie 1899, S. 319. — [3]) Die Zeitschrift „Acetylen in Wissenschaft und Industrie" und Dingler's polyt. Journ. enthalten Berichte über die Acetylenfachausstellungen in Cannstatt, Budapest, Nürnberg, auf welche hierdurch verwiesen wird. — [4]) Dieses Jahrbuch 8, 322. Ueber die Reinigung des Acetylens mit Chromsäurelösung ist seitdem von Ullmann, sowie von Ullmann u. Goldberg im Journ. f. Gasbeleuchtung 1899, S. 374, eingehend berichtet worden. — [5]) Acetylen in Wissenschaft u. Technik 2, 250. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 777. — [7]) Lunge u. Cedercreuz, Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 651, haben zuerst den Chlorkalk als ein sicher wirkendes, insbesondere auch den Phosphorwasserstoff zerstörendes Reinigungsmittel für Acetylen vorgeschlagen; s. auch Journ. f. Gasbeleuchtung 1899, S. 869. Ueber die Wirksamkeit der verschiedenen Reinigungsmittel berichtet auch N. Caro, Journ. f. Gasbeleuchtung 1899, S. 616, sowie C. Götting, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1879.

kein sicheres Urtheil bilden kann, so deutet doch Manches darauf hin, dafs der Schwerpunkt dieser Industrie in der Verwendung des Gases zur Beleuchtung von Eisenbahnwaggons im Gemenge mit Oelgas liegt und dafs der anderweitige Bedarf[1]) nicht mehr erheblich steigen wird.

In Bezug auf das Calciumcarbid liegen Neuerungen von Belang nicht vor. So viel einer Notiz in der Zeitschr. d. Ver. Deutscher Ingenieure[2]) zu entnehmen ist, hat sich der bereits in diesem Jahrbuche[3]) erwähnte elektrische Schmelzofen von Memmo[4]) in italienischen Carbidfabriken eingeführt und aufserdem mag erwähnt werden, dafs auch neuerdings wieder auf die Vortheile der vorhergehenden Briketirung der Rohstoffe[5]) bei der Calciumcarbidfabrikation hingewiesen worden ist[6]).

Literatur. Liebetanz, Handbuch der Calciumcarbid- und Acetylentechnik. 2. Aufl. O. Leiner, Leipzig 1899.

Gentsch, W., Glühkörper für Gasglühlicht. Deren Geschichte, Herstellung und Wirkungsweise. L. Simion, Berlin.

Explosivstoffe.

In der Lage der Explosivstoffindustrie ist gegenüber dem Vorjahre keine Aenderung eingetreten, wenn man davon absieht, dafs die Production an den verschiedenen Pulversorten und Sprengpräparaten erheblich gewachsen ist. Insbesondere sind Erfindungen von Belang nicht gemacht worden und von Untersuchungen, welche das Wesen oder die Wirkungsweise von Explosivstoffen im Allgemeinen zum Gegenstande haben, ist nur eine Arbeit von W. Wolff[7]): „Ueber die bei Explosionen in der Luft eingeleiteten Vorgänge", sowie ein Bericht von P. Vieille[8]): „Ueber das Mafs der relativen Wirkung von Minensprengstoffen" zu nennen.

Da diesen Arbeiten eine gröfsere Bedeutung zukommt, so sollen die dabei gewonnenen Resultate im Nachstehenden auszugsweise wiedergegeben werden.

Was zunächst die von Wolff ausgeführte Experimentalarbeit anbelangt, so ergeben sich aus dem umfangreichen Beobachtungsmaterial folgende Schlüsse: „Die durch Explosionen in der Luft

---

[1]) Auch zur Herstellung einer schwarzen Pigmentfarbe ist das Acetylen empfohlen worden: D. R.-P. 103 862. — [2]) 1899, S. 1309. — [3]) 1898, S. 322. — [4]) Auf diese Construction ist unter dem 2. September 1897 ein D. R.-P. ertheilt worden. — [5]) Landin, D. R.-P. 104 568. — [6]) Siehe ferner: Borchers, D. R.-P. 104 954 u. Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 593, 1058. — [7]) Ann. d. Phys. u. Chem. n. F., 69, 329. — [8]) Mémorial des Poudres et Salpêtres 9, 29.

hervorgerufenen Wirkungen sind auf Schallbewegungen zurückzuführen. Der Unterschied zwischen der Explosionswirkung und dem Schall besteht darin, dafs die Bewegung bei Explosionen die Folge von endlichen Verdichtungen ist, während der Schall als Bewegung von unendlich kleinen Verdichtungen aufgefafst wird. Durch die Explosion wird im Explosionsherde eine Gasverdichtung erzeugt, welche sich nach allen Richtungen hin fortpflanzt. Die Gleichgewichtsstörung überträgt sich von Stelle zu Stelle und an jeder Stelle wiederholt sich unter abgeänderten Bedingungen der Vorgang im Explosionsherde. Das erschütterte Gebiet, die Explosionswelle, zerfällt nach einer endlichen Zeit in nach entgegengesetzten Richtungen der Wellennormale fortschreitende Wellenzüge, deren Form sich im Laufe der Bewegung ändert.

Ein Strömen von Luft — in dem Sinne, wie die bisherige Auffassungsweise die indirecten Wirkungen zu erklären versuchte — vom Explosionsherde fort nach ferner gelegenen Punkten hin oder umgekehrt findet, abgesehen von der nächsten Umgebung des Herdes, offenbar nicht statt, indem eine derartige translatorische Bewegung in gröfseren Entfernungen vom Explosionsherde nicht festgestellt werden konnte.

In Bezug auf den Bericht von Vieille ist zu bemerken, dafs er die Ansichten der französichen Sprengstoffcommission über die zweckmäfsigste Methode zur Ermittelung des Nutzeffectes von Sprengstoffen wiedergiebt. Diese Ansichten gipfeln darin, dafs die theoretische Sprengkraft eines Explosivstoffes, d. h. der Druck, welchen 1 kg desselben bei der Detonation in einem Raume von 1 Liter Inhalt entwickelt, auch dem Coëfficienten seines Nutzeffectes im Bergwerksbetriebe entspricht. Dabei ist es in den meisten Fällen belanglos, ob man die Gröfse des Gasdruckes auf experimentellem Wege ermittelt oder auf Grund bekannter thermochemischer Daten berechnet.

Cellulosenitrate. G. Lunge u. E. Weintraub[1]) haben sich der dankenswerthen Aufgabe unterzogen, die Differenzen in den Angaben von Eder und von Vieille über Zusammensetzung und Löslichkeitsverhältnisse der verschiedenen Cellulosenitrate aufzuhellen[2]). In dieser Absicht wurde reine Baumwollcellulose unter sehr verschiedenen Versuchsbedingungen der Einwirkung von Nitrirsäuregemischen ausgesetzt, und festgestellt, dafs die höchste mittelst Salpetersäure und Schwefelsäure erhältliche Nitrirungsstufe einer 11fach nitrirten Cellulose $C_{24}H_{29}O_9(NO_3)_{11}$ entspricht, wie dies Vieille schon früher nachgewiesen hatte. Dagegen erhielten Lunge u. Weintraub durch Behandeln von Cellulose mit einem

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 441, 467. — [2]) Sprengstoffe und Zündwaaren von C. Haeufsermann. Stuttgart 1894, S. 21.

Gemisch von Salpetersäure und Phosphorsäureanhydrid ein Präparat, dessen Stickstoffgehalt annähernd auf ein Hexanitrat stimmte, wie ein solches schon früher von Hoitsema[1]) beschrieben worden ist. Andererseits gelangten R. Bumeke u. R. Wolffenstein[2]) durch Behandeln von Cellulose mit Salpetersäure ohne Zusatz von Schwefelsäure zu Producten, welche sie als Nitrohydrocellulosen ansprechen und welche sich von den technischen Cellulosenitraten durch ihre structurlose Beschaffenheit unterscheiden.

Ueber das Verfahren zur Herstellung von künstlicher Seide aus Collodiumwolle[3]) liegen Mittheilungen von Wyss-Naef[4]), von Chandelon[5]), sowie von Hassak[6]) vor und hat letzterer namentlich den Vorgang bei der Denitrirung mittelst Ammoniumsulfhydrat näher studirt.

Die übrigen hier nur zu citirenden Veröffentlichungen über Cellulosenitrate haben die Stabilität der Schiefsbaumwollen[7]), die Methoden zur Untersuchung von rauchlosen Pulvern[8]), ein Verfahren zur Herstellung eines Schiefspulvers durch Nitriren von mit Kohlehydratlösungen getränkten und dann getrockneten Muscineen und Sphagneen[9]), sowie die maschinelle Seite der Fabrikation des Celluloids[10]) zum Gegenstande.

Sprengstoffmischungen. Trotzdem die grofse Empfindlichkeit der Chloratmischungen gegen Erschütterungen etc. allgemein bekannt ist, wird das Kaliumchlorat immer wieder als Sauerstoffträger empfohlen. Dafs dieser Körper auch für sich explodiren kann, wenn er sehr rasch auf hohe Temperatur erhitzt wird, geht aus der am 14. Mai 1899 erfolgten Explosion der Kurtz Chemical Works zu St. Helens hervor, in welchem Falle allerdings die Gegenwart von brennendem Holz[11]), sowie von schwefelcalciumhaltenden Sodarückständen[12]) von grofser Bedeutung gewesen sein dürfte.

Auch das Ammoniumperchlorat[13]) wird neuerdings wieder zu

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 173. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2493. — [3]) Ein für die verschiedenen Zwecke (Lackfabrikation, Herstellung von photographischen Films, Glühstrümpfe etc.) besonders geeignetes Product läfst sich durch Behandeln der entsäuerten Collodiumwolle mittelst Permanganatlösung erhalten. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 30. — [5]) Sitzungsbericht der Association belge des chimistes vom 8. Jan. 1899. Im Auszuge: Chem.-Ztg. 1899, S. 65. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 89. — [7]) Hoitsema, Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 705. — [8]) Moniteur scientifique 1899, p. 820; Chem.-Ztg. 1899, Repert., S. 93. — [9]) Leuschel, D. R.-P. 105 877 v. 23. Nov. 1898, Cl. 78. — [10]) Zeitschr. d. Ver. Deutscher Ingenieure 1899, S. 524. — [11]) Berthelot, Compt. rend. **129**, 926. Im Auszuge: Chem. Centralbl. 1900, **1**, 165. — [12]) Dupré, Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 1144. Weiterhin sind Vermuthungen über die Ursache der erwähnten Explosion von Döllner, Die Chemische Industrie 1898, S. 443, von Lobry de Bruyn, Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 633 u. A. ausgesprochen worden. — [13]) Zum Zwecke der Herstellung von Ammoniumperchlorat setzt U. Alvisi, D. R.-P. 103 993 v. 10. Juni 1898, Natriumperchlorat mit Ammoniumnitrat um.

sprengtechnischen Zwecken vorgeschlagen, und zwar sowohl im Gemenge mit aromatischen Nitrokohlenwasserstoffen etc.[1]), als auch im Gemenge mit Knallquecksilber[2]); doch läfst sich vorläufig nicht beurtheilen, ob das Perchlorat sich mit Erfolg in die Praxis einführen wird.

Was die Ammoniumnitratmischungen[3]) anbelangt, so finden diese trotz ihrer verhältnifsmäfsig geringen Kraftleistung — dem Dynamit gegenüber — eine steigende Verwendung in Schlagwettergruben, namentlich seitdem man gefunden hat, dafs die Wettersicherheit durch einen, wenn auch nur geringen Zusatz von Chromat zu der Mischung wesentlich erhöht wird[4]). Ob dagegen ein Zusatz von Chlorschwefel zu Sprengstoffen, wie ihn v. Stubenrauch[5]) empfiehlt, von irgend welchem Nutzen ist, mufs dahingestellt bleiben.

Die übrigen Mittheilungen beziehen sich auf sonstige Sicherheitssprengstoffe[6]), auf den Kohlenoxydgehalt von Explosionsproducten[7]), auf die Zusammensetzung von braunem Schiefspulverrückstand[8]), sowie auf eine bestimmte Art von Sprengpatronen[9]), auf ein Verfahren zum Besetzen von Bohrlöchern[10]) und auf einen elektrischen Minenzünder[11]).

Anhang.

Zündwaaren etc. Aufser den bereits erwähnten sind im Jahre 1899 noch folgende deutsche Patente in Classe 78 ertheilt worden:

a) auf Blitzlichtpulver: Nr. 101 528 v. 25. März 1897; 101 735 v. 6. Jan. 1898; 103 162 v. 28. Sept. 1898; 103 518 v. 27. Febr. 1898;
b) auf Blitzlichtlampen: Nr. 100 710 v. 5. April 1898; 104 189 v. 27. Febr. 1898; 104 633 v. 8. Nov. 1898;
c) auf Zündband: Nr. 103 315 v. 7. Aug. 1898;
d) auf Zündmassen für Streichhölzer: Nr. 101 736 v. 5. April 1898; 103 517 v. 7. April 1897; 104 190 v. 25. Oct. 1898; 105 061 v. 9. März 1898; 105 672 v. 28. Sept. 1898;
e) auf maschinelle Vorrichtungen zur Zündholzfabrikation: Nr. 103 094 v. 12. März 1897; 103 332 v. 17. Juli 1897; 103 468 v. 3. Mai 1898; 104 015 v. 23. Oct. 1897; 105 639 v. 25. Oct. 1898.

---

[1]) Société de produits chimiques et d'explosives, Bergès Corbin et Co., D. R.-P. 100 522 u. 100 523 v. 11. Juni 1897. — [2]) Alvisi, Chem. Centralbl. 1899, 2, 461, 548. — [3]) Eine eingehende Beschreibung des in den französischen Staatspulverfabriken üblichen Verfahrens zur Herstellung von Ammoniumnitrat, sowie von Nitronaphtalin, wie solches zu Sicherheitssprengstoffen Verwendung findet, ist im Mémorial des Poudres et Salpêtres 9, 58 bezw. 38 enthalten. — [4]) Der Vorschlag, den Ammonnitratmischungen Chromat zuzusetzen, rührt von v. Dahmen, D. R.-P. 89 871 her, s. dieses Jahrb. 6, 310. — [5]) D. R.-P. 104 505 v. 28. Jan. 1898. Wasserdichtmachen von Sprengstoffen durch Zusatz von Chlorschwefel, Oel oder Kohlenwasserstoffen. — [6]) Sprengstoff Pyrodialit, Glückauf 1899, S. 126. — [7]) Heise, ibid. 1899, S. 341. — [8]) Seton und Stevenson, Chem. News 80, 221. — [9]) Böhm, D. R.-P. 105 833 v. 29. Mai 1898. — [10]) Pyrocide Tamping Co., D. R.-P. 103 731 v. 18. Jan. 1898. — [11]) Tirmann, D. R.-P. 105 352 v. 15. Jan. 1899.

Chemische Grofsindustrie.

Salpetersäure. Der steigende Bedarf an Salpetersäure hat zur Folge, dafs sich das Interesse in höherem Maße wie bisher der Fabrikation dieser Säure zuwendet und ist insbesondere das Valentiner'sche Vacuumdestillationsverfahren [vgl. Jahrb. 2, (1892) 338; 6, (1896) 312] von mehreren Seiten eingehend gewürdigt worden.

Unter den diesbezüglichen Veröffentlichungen [1]) verdient ein Bericht von M. Bruley [2]) besondere Beachtung, weil der Verf. vergleichsweise auch die Resultate mittheilt, welche unter Beibehaltung der Valentiner'schen Apparatur, aber ohne Benutzung der Luftpumpe erhalten wurden. Weiterhin ist ein neuer, theilweise aus Blei [3]) bestehender, nach Art eines Rückflufskühlers wirkender Condensationsapparat für concentrirte Säure, sowie ein neues Zersetzungsverfahren [4]) vorgeschlagen worden, welch letzteres darin besteht, dafs man das Nitrat mit Natriumpolysulfaten erhitzt. Das zuletzt genannte Verfahren soll den Vortheil bieten, dafs es einen continuirlichen Betrieb ermöglicht und auch ohne Anwendung hochconcentrirter Schwefelsäure starke Salpetersäure liefert.

Analytisches. Ueber die verschiedenen, zur Bestimmung von Salpetersäure neben Hydroxylamin und Ammoniak vorgeschlagenen Methoden berichtet von Knorre [5]), während H. Erdmann [6]) die 1-Amido-8-naphtol-4—6-disulfosäure als das geeignetste Mittel zur Erkennung und Bestimmung minimaler Mengen von salpetriger Säure [7]) im Brunnenwasser empfohlen hat.

Schweflige Säure. Mit der präcisen Feststellung einzelner Eigenschaften der flüssigen schwefligen Säure, wie specifisches Gewicht, Zusammendrückbarkeit, Verhalten gegen Eisen etc. hat sich A. Lange [8]) beschäftigt, ohne jedoch das bereits bekannte Thatsachenmaterial wesentlich durch neues vermehrt zu haben.

Schwefelsäure. Wiewohl die einheimische Production an Schwefelsäure im verflossenen Jahre erheblich gestiegen ist, konnte doch der wachsende Bedarf an diesem wichtigen Producte nicht ganz gedeckt werden, ein unzweideutiges Zeichen, dafs die chemische

---

[1]) K. Francke, Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 269, 779; Bergmann, ibid. 1898, S. 1003. — [2]) Mémorial des Poudres et Salpêtres 1897—1898, 9, 80. — [3]) Skogland, D. R.-P. 104375 und 105704 vom 6. Oct. 1897. Hierzu verdient bemerkt zu werden, dafs sich Rohrleitungen aus Aluminium für flüssige Säure in der Praxis gut bewährt haben. Auch der Einwirkung von Salpetersäuredämpfen, wie sich solche bei gewöhnlicher Temperatur aus Nitrirsäure entwickeln, widersteht die Flamme sehr gut. — [4]) Chemische Fabrik Rhenania, D. R.-P. 106962. — [5]) Die chemische Industrie 1899, S. 254. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 210 (1900). — [7]) Ueber ein Mittel zur Steigerung der Empfindlichkeit der Salpetersäurereaction mit Diphenylamin bei Wasseruntersuchungen s. Ammino, Zeitschr. f. analytische Chem. 38, 429. — [8]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 275, 300, 595.

Industrie Deutschlands immer noch in mächtigem Aufschwunge begriffen ist[1]).

Was das Bleikammerverfahren anbetrifft, so hat R. Nörrenberg[2]) versucht, die Zusammensetzung von Zinkblenderöstgasen, ihren Auftrieb und ihre Geschwindigkeit in den einzelnen Theilen des Ofen- und Kammersystems, sowie die dabei stattfindenden Druckverluste auf rechnerischem Wege zu ermitteln und dadurch zu einem Bilde der Zugverhältnisse zu gelangen, welches der Praxis möglichst nahe kommt. Wie späterhin K. Eichhorn[3]) ausgeführt hat, ist jedoch die von Nörrenberg benutzte Methode nicht immer einwandsfrei und räth Eichhorn deshalb einstweilen davon ab, alle von Nörrenberg gefundenen Resultate auf die Construction von Oefen und Kammern ohne Weiteres anwenden zu wollen[4]).

Lebhaftes Interesse wird der Chemiker den Arbeiten von G. Lunge und E. Weintraub[5]) über das Verhalten der Untersalpetersäure zu Schwefelsäure und Salpetersäure entgegen bringen, durch welche die Richtigkeit der Lunge'schen Theorie des Bleikammerprocesses in ihrem ganzen Umfange bestätigt wird.

Zum Concentriren von Kammersäure etc. ist neuerdings von Krell bezw. E. Hartmann[6]) eine Vorrichtung empfohlen worden, welche auch heute noch Beachtung verdient, trotzdem jetzt in manchen Etablissements zum Anreichern mäfsig starker Säuren Anhydrid benutzt wird[7]). Der Apparat besteht im Wesentlichen aus einem als Concentrationsgefäfs dienenden, mit einer schmiedeeisernen Schutzhülse versehenen Rohre aus Platin[8]), welches horizontal gelagert und an beiden Enden durch halbkreisförmige Scheiben aus Platin theilweise geschlossen ist, so dafs es beim Betriebe zur Hälfte mit Säure gefüllt bleibt. Dieses Rohr befindet sich in einem Bade von geschmolzenem Blei und wird mittelbar durch dieses etwas über den Siedepunkt der durchfliefsenden Schwefelsäure er-

[1]) Ueber die deutsche Production finden sich Angaben in Chem. Ind. 1899, S. 473, in welcher Zeitschrift auch Mittheilungen über die Fabrikation chemischer Producte in Rufsland (S. 387) und in China (S. 325) enthalten sind. — [2]) Die Chemische Industrie 1899, S. 46, 68, 237. — [3]) Ibid. 1899, S. 150. — [4]) Ob die von Th. Meyer, Chem.-Ztg. 1899, S. 293 vorgeschlagenen Bleikammern mit spiralförmiger Gascirculation thatsächlich die gerühmten Vorzüge besitzen, läfst sich erst feststellen, wenn Betriebsergebnisse vorliegen. — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 393, 417. — [6]) Chem.-Ztg. 1899, S. 401 s. a. S. 147, 629. Die Vortheile des Krell'schen Concentrationsverfahrens (D. R.-P. 83 540) sind neuerdings eingehend von M. Liebig, Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 184, geschildert worden. — [7]) Insbesondere sind viele Schiefswollfabriken dazu übergegangen, die Abfallsäuren durch Zusatz von Oleum und von Salpetersäuremonohydrat wieder auf den für Nitrirzwecke erforderlichen Gehalt zu bringen. — [8]) Unter Umständen kann auch Gufseisen verwendet werden, da dieses Metall durch Säure von mehr als 95 Proc. H_2SO_4-Gehalt nur wenig angegriffen wird.

hitzt, wobei das concentrirte Product und die Säuredämpfe gesondert abgeführt werden.

So viel bekannt geworden, eignet sich der Apparat namentlich zum Concentriren von Gloversäure, indem er pro 100 kg 66 grädiger Säure aus Gloversäure von 1,70 spec. Gew. nur ca. 15 kg Kohlen erfordert.

In Bezug auf die Anhydridfabrikation ist zu berichten, dafs weitergehende Einzelheiten über die bereits im Vorjahre erwähnten verbesserten Arbeitsweisen [1]) bislang nicht bekannt geworden sind. Auch über das Verfahren des Vereins Chemischer Fabriken in Mannheim, bei welchem an Stelle von Platin Eisenoxyd bezw. Kiesabbrand als Contactsubstanz benutzt wird, liegen aufser der Patentschrift [2]) und einer Richtigstellung von G. Lunge [3]) keine sonstigen Mittheilungen vor. Ob thatsächlich mit Eisenoxyd ebenso vortheilhaft als wie mit platinirtem Asbest gearbeitet werden kann, läfst sich nur auf Grund längerer praktischer Erfahrung endgültig entscheiden; auf alle Fälle ist aber den Bestrebungen, das Platin zu umgehen, angesichts des hohen Preises dieses Edelmetalles ein voller Erfolg zu wünschen. In wie weit sich die übrigen, schon von Wöhler als wirksame Contactsubstanzen erkannten Metalloxyde für den in Rede stehenden Zweck eignen, ist in der Patentschrift nicht weiter ausgeführt, wie auch über die Brauchbarkeit der sonst als wirksame Sauerstoffüberträger bekannten Agentien, wie z. B. Vanadinsäure, keine Angaben gemacht werden [4]).

Analytisches. Aufser einer von L. Grünhut [5]) ausgearbeiteten Tabelle zur Berechnung von Oleumanalysen liegt eine Anzahl von Mittheilungen vor, welche sich auf die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen (Schwefelkies etc.) beziehen [6]).

Elektrolyse von Alkalichloridlösungen. a) Alkali und Chlor. Bei Gelegenheit eines auf dem Wiener Congrefs für angewandte Chemie gehaltenen Vortrages hat sich C. Kellner [7]) über den gegenwärtigen Stand der Gewinnung von Alkali und Chlor [8]) auf elektrolytischem Wege geäufsert und dabei sowohl die

---

[1]) Das Verfahren der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst ist inzwischen unter Nr. 105 876 patentirt worden. Sonstige, sehr allgemein gehaltene Mittheilungen über Anhydridfabrikation finden sich in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 315 und Chem.-Ztg. 1899, S. 977. — [2]) D. R.-P. 107 995. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 80. — [4]) Vom Berichterstatter angestellte Versuche, durch Ueberleiten eines Gemenges von schwefliger Säure und Luft über ein erhitztes Gemisch von Thoroxyd mit Ceroxyd Schwefelsäure zu gewinnen, haben ein negatives Resultat ergeben. — [5]) Zeitschr. f. analyt. Chem. — [6]) Küster u. Thiel, Zeitschr. f. anorg. Chem. **19**, 97; G. Lunge, ibid. **19**, 454; G. Lunge, ibid. **21**, 194; Heidenreich, ibid. **20**, 233; C. Meineke, Zeitschr. f. analyt. Chem. **38**, 209. Thiel, ibid. **38**, 202. — [7]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 1080. — [8]) Auf elektrolytischem Wege hergestelltes Chlor kann 0,5 bis 0,8 Vol.-Proc. Chloroxyd enthalten (Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 311).

Diaphragmen- als auch die auf der Benutzung einer Quecksilberkathode basirenden Verfahren besprochen.

Von Diaphragmenmassen hat sich bislang nur mit Salzsäure porös gemachter Cement[1]) bewährt, welcher, so viel bekannt geworden, zu diesem Zwecke von der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron, von den Consolidirten Alkaliwerken Westeregeln, der Badischen Anilin- und Sodafabrik, der Société des Usines de produits chimiques de Monthey (Schweiz) u. A. benutzt wird.

In Bezug auf die Quecksilberverfahren theilt Kellner mit, dafs das von ihm und Kastner ausgearbeitete Verfahren[2]) sehr befriedigend arbeite und einen Nutzeffect von 90 Proc. der Theorie liefere. Unter den verschiedenen zur Amalgamerzeugung vorgeschlagenen Apparaten erscheint der neuerdings der Firma Solvay u. Co. in Brüssel[3]) patentirte als der am zweckmäfsigsten construirte; doch ist bislang nicht bekannt geworden, ob sich derselbe in der Praxis bewährt hat, wie denn überhaupt so gut wie keine Nachrichten über die Einzelheiten elektrolytischer Arbeitsweisen in die Oeffentlichkeit gelangen. Bei dieser Sachlage ist es nicht möglich, sich ein klares Urtheil darüber zu bilden, ob das Quecksilberverfahren dem Diaphragmenverfahren überlegen ist oder umgekehrt. Es scheint jedoch, dafs im grofsen Ganzen zur Zerlegung von Chlorkalium mit Diaphragmen ausgerüstete Bäder bevorzugt werden[4]), während die Kochsalzelektrolyse vorzugsweise mittelst Quecksilberkathode[5]) durchgeführt wird[6]).

Weiterhin ist von Engelhard (Zeitschrift des Oesterreichischen Ingenieur- und Architekten-Vereins, 1899, Nr. 18) kürzlich mitgetheilt worden, dafs von dem Verein für chemische und metallurgische Production in Aussig ein Verfahren benutzt wird, bei welchem weder Diaphragmen, noch Quecksilber Verwendung findet, und bei welchem sich die Alkalilauge in Folge ihres höheren spe-

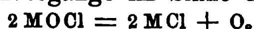
---

[1]) Haber, Grundrifs der technischen Elektrochemie, München-Leipzig, S. 464. — [2]) Haber, Grundrifs der technischen Elektrochemie, München-Leipzig, S. 468. — [3]) D. R.-P. 104 900 vom 19. März 1898. — [4]) Die bei den Diaphragmenverfahren resultirenden Alkalilaugen enthalten neben Chloriten noch von der Cementmasse stammende Verunreinigungen, welche zum grofsen Theil in Form eines grauen Schlammes hinterbleiben, wenn man das nach dem Verdampfen gewonnene feste Alkalihydrat in wenig Wasser aufnimmt. Nach einem Engl. Patent der Chemischen Fabrik Griesheim (Nr. 11 650 vom 23. Mai 1898) läfst sich ein weit reineres Product dadurch erzielen, dafs man die höchst concentrirte Rohlauge vor dem Eindampfen mit oder ohne Verwendung einer Membran diffundiren läfst. — [5]) Die übrigen, im Laufe des Berichtsjahres auf Quecksilberverfahren ertheilten Patente tragen die Nummern 102 774 und 105 298. — [6]) Ueber den Hulinprocefs, bei welchem eine Kathode von geschmolzenem Blei benutzt wird, s. Eng. and Mining Journ. 1899, S. 497.

cifischen Gewichts am Boden des Bades ansammelt, während das Chlor oben entweicht.

b) Hypochlorit. In wie weit bei der Construction der bisher bekannt gewordenen Apparate den heutigen theoretischen Anschauungen Rechnung getragen ist, geht aus einer sehr dankenswerthen Arbeit von F. Förster[1]) hervor, welcher alle für die „Salzelektrolyse“ in Betracht kommenden Verhältnisse sowohl nach der wissenschaftlichen als auch nach der technischen Seite hin klar gelegt hat. Im weiteren Verfolg dieses Gegenstandes ist auch A. Sieverts[2]) in Uebereinstimmung mit älteren Angaben Oettel's zu dem Ergebnifs gelangt, dafs eine hohe Stromdichte die Ausbeute an Hypochlorit vortheilhaft beeinflufst und dafs eine Temperaturerhöhung während der Elektrolyse die reducirende Wirkung des kathodischen Wasserstoffs auf das bereits gebildete Hypochlorit begünstigt, wogegen die Concentration der Salzlösung ziemlich belanglos ist. Aufserdem hat Sieverts die Richtigkeit der von Förster und Bischoff geäufserten Ansicht, dafs das energische Bleichvermögen der elektrolytisch hergestellten Hypochloritlösungen mit einem Gehalt derselben an freier unterchloriger Säure im Zusammenhange stehe, auf Grund sorgfältiger Versuche bestätigen können. Eine mehr theoretische Richtung verfolgen die Arbeiten von R. Lorenz und H. Wehrlin[3]) über Kochsalzzerlegung, deren Resultate sich jedoch nicht auszugsweise wiedergeben lassen.

c) Chlorat. Die Bedingungen, unter welchen die Umwandlung von Hypochloriten in Chlorate erfolgt, sind neuerdings von F. Förster und J. Jorre[4]) eingehend studirt worden, nachdem einige Jahre zuvor Bhaduri[5]) dargethan hatte, dafs die Umwandlung der Alkalihypochlorite in Chlorate bei Gegenwart von Alkali unter dem Einflusse des Lichtes oder bei höherer Temperatur mit einigermafsen nennenswerther Geschwindigkeit verläuft, doch nie, ohne von einem Nebenvorgange im Sinne der Gleichung:



$$2\,MOCl = 2\,MCl + O_2$$

begleitet zu sein. Förster und Jorre haben nun weiterhin gefunden, dafs die Chloratbildung, wenn man von der durch die erwähnten Ursachen hervorgerufenen freiwilligen Umlagerung der Hypochlorite absieht, stets ein Oxydationsvorgang ist, welcher unter gewissen Umständen entweder — wie schon Gay-Lussac und später Lunge und Landolt gezeigt haben — durch Einwirkung freier unterchloriger Säure auf Hypochlorite und Chloride, oder aber durch Elektrolyse von alkalischen Chloridlösungen herbeigeführt wird. Dafs dabei Chlorat auch direct und ohne Dazwischen-

[1]) Die Chemische Industrie 1899, S. 501, 534. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 364, 374. — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 389, 408, 419, 437. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 59, 53. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 13, 385.

kunft von Hypochlorit aus Chlorid in Folge rein anodischer Vorgänge entstehen kann, ist gleichfalls von Förster[1]) im Einklange mit früheren Arbeiten Oettel's, Haber's und Wohlwill's dargethan worden[2]).

Was die Technik der elektrolytischen Chloratfabrikation anbelangt, so liegt darüber nur eine den Kern der Sache kaum berührende Mittheilung von Kershaw[3]) vor, welcher die auf eine Jahresproduction von 3000 Tonnen eingerichteten Chloratwerke zu Chedde in Savoyen kurz beschreibt und die Ansicht äufsert, dafs selbst bei einer Energieausbeute von nur 20 Proc. das elektrolytische Verfahren dem älteren chemischen überlegen ist.

Ob der von E. Müller[4]) vor Kurzem angegebene Kunstgriff, durch Zusatz einer kleinen Menge von Dichromat zu der Chlorkaliumlösung die Reduction des Hypochlorits an der Kathode zu verringern und dadurch die Ausbeute an Chlorat zu erhöhen, in der Praxis benutzt wird, entzieht sich zur Zeit der Beurtheilung.

Ammoniaksoda. Das Verfahren sowie die Apparatur hat in den letzten Jahren keine Aenderung erfahren[5]) und ist nur erwähnenswerth, dafs nach Mittheilungen von H. Schreib bei der in Nordamerika üblichen Arbeitsweise ca. 70 Proc. des aufgewandten Chlornatriums umgesetzt werden.

Analytisches. Die diesbezüglichen Mittheilungen haben ein Verfahren zur Untersuchung von Hypochlorit-Chloratgemischen[6]) sowie eine neue Bestimmungsweise des Chlorkalks[7]) zum Gegenstande und sind nicht von allgemeinem Interesse.

Literatur. Lunge, G., Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. F. Springer, Berlin 1900, 3. Aufl., 2 Bde.

Chrompräparate. Das bereits im vorigen Jahrgang S. 336 erwähnte Verfahren zur Regenerirung der Chromsäure aus sauren Chromsulfatlaugen auf elektrolytischem Wege[8]) ist von F. Regelsberger[9]) näher studirt worden, wobei sich ergeben hat, dafs bei Anwendung einer Anode aus Blei intermediär Bleisuperoxyd gebildet wird, welches sauerstoffübertragend auf das Chromoxyd wirkt. Unter Umständen erreicht die Ausbeute beinahe die theoretische, während bei Benutzung einer Anode aus Platin höchstens ca. 70 Proc. des Stromes zu Oxydationszwecken nutzbar gemacht werden.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 22, 33. — [2]) Förster, Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 253, s. a. Wohlwill, ibid. 6, 227, 410. — [3]) Eng. and Mining Journ. 1899, II, 677, S. 677. — [4]) Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 469, s. a. A. Brochet, Chem. Centralbl. 1900, 1, 452. — [5]) Der Vorschlag von M. Adler, Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 201, 206, mit der Ammoniaksodafabrikation die Herstellung von krystallisirtem Salmiak zu verbinden, ist ohne Einflufs auf die seitherige Arbeitsweise. — [6]) Ditz und Knöpfelmacher, Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 1195, 1207. — [7]) Wolowski, Zeitschr. f. analyt. Chem. 38, 771. — [8]) Das Verfahren ist seitdem unter Nr. 103 860 patentirt worden. — [9]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 123.

Auch die Reduction von Chromoxyd in Form von Chromalaunlösung zu metallischem Chrom soll nach The Electro-Metallurgical Co. Lt. London[1]) unter bestimmten Bedingungen technisch gut durchführbar sein; doch erscheint es von vornherein mindestens fraglich, ob sich das beschriebene Verfahren praktisch bewähren wird.

Von den sonstigen auf Chrompräparate bezüglichen Mittheilungen ist noch eine Notiz von Goebel[2]) zu erwähnen, welche die Herstellungsweise der verschiedenen, als Malerfarbe brauchbaren Bleichromate zum Gegenstande hat.

Manganpräparate. Die unter dieser Rubrik zu verzeichnenden Veröffentlichungen betreffen Verbesserungen des bekannten Verfahrens der elektrolytischen Oxydation von Alkalimanganaten zu Permanganaten und sind nur von untergeordnetem Interesse[3]).

Düngerfabrikation.

Die Production und der Absatz an den verschiedenen Düngemitteln sind in stetem Steigen begriffen und geht damit das Anwachsen des Imports an Phosphoriten Hand in Hand.

Als in gröfster Menge importirtes, phosphorsäurehaltendes Rohmaterial ist das Floridaphosphat anzusehen, welches einen durchschnittlichen Gehalt von 70 bis 80 Proc. Tricalciumphosphat aufweist[4]). Daneben werden ansehnliche Mengen von 60 bis 65 proc. algerischem Phosphat eingeführt, während das erst in der letzten Zeit in Aufnahme gekommene tunesische Gufsaphosphat in der Regel nur 55 bis 60 Proc. Calciumphosphat enthält[5]).

Was das Thomasmehl[6]) anbelangt, so hat seine Verwendung gleichfalls erheblich zugenommen und sind im verflossenen Jahre ca. 16 Millionen Centner dieses Productes von der deutschen Landwirthschaft[7]) aufgenommen worden, was eine bedeutende Einfuhr von Thomasschlacke zur Folge hatte[8]).

---

[1]) D. R.-P. 105847 vom 7. Septbr. 1898. — [2]) Chem.-Ztg. 1899, S. 542. — [3]) Salzbergwerk Neu-Stafsfurt, D. R.-P. 101710 vom 4. Jan. 1898 und F. Deifsler, D. R.-P. 105008 vom 14. Aug. 1898. — [4]) von Grueber, Chem.-Ztg. 1900, S. 7. — [5]) Ueber das Vorkommen geringprocentiger Phosphorite in Japan hat K. Tsunets, Chem.-Ztg. 1899, S. 800, 825 berichtet. — [6]) Ueber die Löslichkeit der Phosphorsäure aus Thomasmehl und Rohphosphaten in Hochmoorböden und die Abhängigkeit derselben von dem Gehalte des Bodens an freier Humussäure s. Landwirthschaftliche Jahrbücher 1899, S. 392, s. a. ibid. 1899, S. 305. — [7]) Ueber die Düngemittelindustrie und die Regelung des Düngemittelhandels in den Vereinigten Staaten von Nordamerika s. Die Chemische Industrie 1899, S. 529 bezw. Chem.-Ztg. 1899, S. 268. — [8]) Um den Gehalt der Thomasschlacken an citratlöslicher Phosphorsäure zu erhöhen, empfiehlt Knop, die Schlacken mit

Auch das Knochenmehl erfreut sich einer wachsenden Beachtung; doch erreichte der inländische Absatz immerhin nur die Ziffer von 1,5 Millionen Centnern. Behufs Verarbeitung der Phosphorite, des Knochenmehles etc. auf Superphosphat mittelst Schwefelsäure werden neuerdings ziemlich allgemeine maschinelle Vorrichtungen benutzt, unter welchen die von F. Lorenzen construirte Aufschlufsmaschine [1]) den ersten Rang einnimmt und deshalb grofse Verbreitung gefunden hat. Auch das Umwenden des aufgeschlossenen Materials während des Trocknens erfolgt auf mechanischem Wege und liefern die Trockendarren von Zimmermann, von Möller-Pfeiffer u. A. direct eine trockene, „maschinenstreubare“ Waare.

Die häufig gemachte Beobachtung, dafs der Gehalt mancher, namentlich aus Floridaphosphoriten hergestellter Superphosphate an wasserlöslicher Phosphorsäure bei längerem Lagern zurückgeht, hat von jeher das Interesse der betheiligten Kreise wachgerufen, ohne dafs jedoch bis jetzt die Ursache dieser Erscheinung in völlig einwurfsfreier Weise aufgeklärt worden wäre. Neuerdings glaubt nun Klippert nachgewiesen zu haben, dafs nur solche Superphosphate, welche aus mehr als 2 Proc. Eisen- und Aluminiumoxyd enthaltenden Phosphoriten hergestellt sind, Neigung zum „Zurückgehen“ zeigen und Schuch [2]) beschreibt eine Methode, welche erlauben soll, durch einen wenig Zeit beanspruchenden Versuch ein sicheres Urtheil über das Verhalten eines Superphosphats bei langem Lagern zu gewinnen.

Analytisches. Behufs Bestimmung der Gesammtphosphorsäure in den Thomasschlacken empfiehlt C. Aschmann [3]), die Proben statt mit Schwefelsäure etc. mit einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure aufzuschliefsen, während W. Hoffmeister [4]) in der Humussäure ein Mittel gefunden haben will, welches die Phosphorsäure der verschiedenen Phosphate zu unterscheiden ermöglicht.

Glas, Cement und Materialien der keramischen Industrie.

Glas. In einer umfangreichen Abhandlung über die Constitution des Glases und verwandter Erzeugnisse hat K. Zulkowski [5]) für eine grofse Anzahl von Silicaten, Boraten und Aluminaten Con-

---

Silicaten der Alkalien und Erdalkalien zu mischen und das Gemisch zu glühen (D. R.-P. 101205) oder aber den noch flüssigen Schlacken Sand oder Stafsfurter Kalisalze beizumengen (D. R.-P. 107512), während Gawalowski, Chem. Centralbl. 1899, 2, 516, vorschlägt, die Thomasschlacken auf präcipitirtes Tricalciumphosphat zu verarbeiten. — [1]) D. R.-P. 101206, s. Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 176. — [2]) Die Chemische Industrie 1899, S. 152. — [3]) Chem.-Ztg. 1899, S. 435. — [4]) Im Auszuge: Chem. Centralbl. 1899, 1, 1164. — [5]) Die Chemische Industrie 1899, S. 280.

stitutionsformeln entwickelt, auf welche jedoch erst dann eingegangen werden kann, wenn die Ergebnisse der von diesem Forscher bereits in Angriff genommenen weiteren Untersuchungen bekannt geworden sind.

Eine weniger speculative Richtung verfolgen die Arbeiten von A. Granger[1]) und von O. Inwald[2]), welch ersterer Tabellen über Schmelzbarkeit, Erweichungspunkt und Zusammensetzung von Gläsern, sowie Recepte zur Herstellung farbiger Gläser mittheilt, während der letztere die Zusammensetzung und die Eigenschaften von Phosphatgläsern eingehend studirt hat.

Von sonstigen auf das Glas bezüglichen Notizen ist nur noch die Angabe von Drofsbach[3]), dafs sich Neodym bezw. Neodymverbindungen zum Entfärben eisenoxydulhaltender Glassätze eignen, erwähnenswerth.

Cement etc. Die Lösung der vom wissenschaftlichen wie technischen Standpunkte aus gleich wichtigen Frage, ob und wie viel Kalk im Portlandcement bezw. in den Cementklinkern im freien Zustande vorhanden ist, wurde neuerdings wiederum auf verschiedenen Wegen in Angriff genommen. So haben sich O. Wormser und O. Spanjer[4]) bemüht, den freien Kalk dadurch in Lösung zu bringen, dafs sie den Cement mit alkoholischer Aluminiumchloridlösung, welche nicht zersetzend auf Silicate wirkt, behandelten, während F. Hart[5]) zum Ausziehen des Kalkes alkoholische Jodlösung, in welchem Agens sich alle im Cement vorhandenen Basen in Form von Jodiden lösen, benutzt, und B. Stauer[6]) durch Ueberführen des Kalks in Calciumsulfid- bezw. Sulfhydrat zum Ziele zu gelangen sucht. Die von den genannten Experimentatoren gefundenen Werthe weichen zwar im Einzelnen erheblich von einander ab, weisen aber darauf hin, dafs ca. 30 Proc. freier Kalk im Cement enthalten sind. Die übrigen auf den Cement bezüglichen Mittheilungen betreffen die Wirkung des Meerwassers auf Cement bezw. auf hydraulische Bindemittel[7]), den Magnesiagehalt[8]), den Einflufs der Mahlung[9]) und die Zersetzung des Cements unter dem Einflusse von Bacterien[10]).

Im Anschlufs an den Cement ist noch zu berichten, dafs die Ursache des Erhärtens von mit Wasser verrührtem, mehr oder weniger stark gebranntem Gyps nach K. Zulkowski[11]) in der Bildung von Kalksalzen einer Hexa- bezw. einer Tetrahydroxylschwefel-

[1]) Moniteur scientifique [4] 13 (2), 541. — [2]) Die Chemische Industrie 1899, S. 376. — [3]) D. R.-P. 103441 vom 5. Novbr. 1896. — [4]) Thonind.-Ztg. 1899, S. 1785. — [5]) Ibid. 1899, S. 659. — [6]) Ibid. 1899, S. 1604. — [7]) Dyckerhoff, Schuliatschenko, Michaelis, Zeitschr. für angew. Chemie 1899, S. 1040—1043. — [8]) O. v. Blaese, Thonind.-Ztg. 1899, S. 213. — [9]) B. Butler, ibid. 1899, S. 267. — [10]) Stutzer und Hartlieb bezw. G. Barth, Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 402 bezw. S. 489. — [11]) Die Chemische Industrie 1899, S. 349.

säure zu suchen ist und dafs P. Rohland[1]) eine Anzahl von anorganischen wie organischen Verbindungen auf ihre Fähigkeit, die Löschdauer des gebrannten Kalkes zu verkürzen oder zu verlängern, geprüft hat.

Materialien der keramischen Industrieen. Die Mehrzahl der in diese Rubrik fallenden Publicationen hat, wenn man von einigen veröffentlichten Thonanalysen[2]) absieht, die Herstellungsweise und die Zusammensetzung von Glasuren für Steinzeug und Porcellan zum Gegenstande[3]). Aufserdem liegen Mittheilungen von Le Chatelier über die schwarzen gebrannten Erden[4]) und über das ägyptische Porcellan[5]) vor, welchen zu entnehmen ist, dafs die schwarze Farbe von Töpferwaaren durch eine dünne Schicht von Graphit hervorgebracht wird, welcher sich aus den Feuergasen abscheidet, wenn das zu brennende Material eisenhaltig ist, und dafs das ägyptische Porcellan eine ganz andere Zusammensetzung besitzt, als das chinesische.

Literatur. Kunstsandsteine. Bausteine aus quarzigem Sand und Kalk. Die chemisch-technischen Herstellungsverfahren unter besonderer Berücksichtigung der Anlage und des Betriebes von Kalksandsteinziegeleien von Ernst Stöffler. Zürich 1900. Verlag von E. Rascher, Meyer und Zeller's Nachfolger.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 21, 28. Im Auszuge: Chem. Centralbl. 1899, 2, 174. — [2]) Analysen von Thonen bestimmter Fundorte: Feuerfeste Thone von Kanowska in Mähren: Thonind.-Ztg. 1899, S. 1211. Feuerfeste Thone aus der Pfalz: ibid. 1899, S. 1493. Thone von Tambach, Sprechsaal 1899, S. 1383. — [3]) Rix, Chem.-Ztg. 1899, S. 216; Davenport, ibid. 1899, S. 190; H. Hecht, Thonind.-Ztg. 1899, S. 1299; T. Kalff, ibid. 1899, S. 1771, s. ferner Sprechsaal 1899, S. 1054, 287. — [4]) Im Auszuge: Chem. Centralbl. 1899, 2, 595. — [5]) Ibid.

Technologie der Kohlehydrate und Gährungsgewerbe.

Von

M. Märcker, W. Naumann und L. Bühring.

---

1. Zuckerfabrikation.

Carl Scheibler †. Am Vormittag des Ostersonntages ist in Berlin der Mann, dessen Name unlöslich mit der Entwickelung der Zuckerindustrie verbunden ist, in einem Alter von 72 Jahren entschlafen. Geboren am 16. Februar 1827 zu Gemeret bei Eupen im Rheinlande, hat Scheibler seine besten Lebensjahre, die Zeit von 1858 bis 1877 fast ausschliefslich der Zuckerindustrie gewidmet. Was er auf diesem Gebiete geschaffen hat, findet sich in seinen zahlreichen Arbeiten, die in der Zeitschrift des grofsen Vereins und in besonderen Werken veröffentlicht sind, niedergelegt und viele sinnreich erdachte Apparate und Methoden der Untersuchung von Producten der Zuckerfabrikation, die noch heute zum Theil als die besten im Gebrauch sind und seinen Namen tragen, zeigen auch dem jüngeren Geschlecht die Spuren der Thätigkeit des genialen Chemikers.

Als er 1877 gezwungen war, sein Verhältnifs zum Verein der deutschen Rübenzuckerfabrikanten zu lösen, bot sich ihm, in dem eben neugegründeten Patentamt, als technisches Mitglied günstige Gelegenheit, seine reichen Erfahrungen zu verwerthen.

In kurzer Zeit machte er zahlreiche Erfindungen, für die er Patente erwirkte, durch deren Verwerthung er für die verlorenen Stellungen reichlichste Entschädigung fand. Es waren dies unter anderen seine Erfindungen über die Darstellung von Magnesia aus Dolomit und das Verfahren zur Darstellung von Strontianzucker aus Melasse. — In den weiteren Kreisen aufserhalb der Zuckerindustrie ist der Name Scheibler hauptsächlich durch seine

Arbeiten über das rauchlose Pulver bekannt geworden. — Sein Verfahren zur Erzielung phosphorsäurereicherer Thomasschlacken und sein Hinweis auf die praktische Verwerthung der bei dem Elutionsverfahren abfallenden Laugen haben der Landwirthschaft grofsen Nutzen gebracht.

Die Wissenschaft verliert an ihm einen hervorragenden Mitarbeiter, die Zuckerindustrie den gröfsten Zuckerchemiker [1]).

Landwirthschaftliches. In einem Vortrage zu Giefsen wies Märcker [2]) auf die Wichtigkeit hin, die die Auswahl der besten Rübensorten als Grundlage jedes lohnenden Rübenbaues hat. Nach dieser Richtung haben es geeignete Zuchtwahlverfahren dahin gebracht, dafs die Rüben neuerer Züchtung die früheren um drei bis vier vom Hundert an Zuckergehalt und aufserdem an Ertragsfähigkeit übertreffen; ein Erfolg, ohne den die deutsche Zuckerindustrie den Wettbewerb auf dem Weltmarkte überhaupt nicht hätte aufnehmen können. Als Mittel zur Erreichung der höchsten Leistungen auf diesem Gebiete ist die Tiefcultur, die Kälkung (jedoch nicht unmittelbar zur Rübe) und die Drill- und Hackcultur zu bezeichnen, ferner die richtige Düngung, durch die man dahin gelangt ist, Rüben auf den verschiedensten Bodenarten mit Aussicht auf hohe Ernten anzubauen; die Tiefcultur soll jedoch mit Rücksicht auf die Nematodengefahr nicht übertrieben werden.

Auf die Frage, ob Flach- oder Tiefcultur beim Rübenbau, giebt Strube [3]) die Antwort „flache Tiefcultur“. Er ist nach seinen praktischen Erfahrungen dahin gekommen, dafs die Tiefcultur nicht zu übertreiben ist und stimmt also in seinen Ansichten mit Märcker überein.

Was die Pflanzweite der Zuckerrüben anbetrifft, so erinnert v. Rümker [4]) zunächst an den alten Grundsatz von Achard, dem Vater der Zuckerrübencultur, welcher lautet: „Die Entfernung der einzelnen Rübenpflanzen hat im umgekehrten Verhältnifs zu der Triebkraft und Fruchtbarkeit des Ackers zu stehen.“ Scheibler stellte ferner durch Versuche fest, dafs die Dichtigkeit des Rübensaftes im umgekehrten Verhältnifs zur Entfernung der einzelnen Rüben von einander sich verminderte, und Ladureau ergänzte diese These, indem er nachwies, dafs der Zuckergehalt und die Reinheit des Rübensaftes sich im Allgemeinen im umgekehrten Verhältnifs mit der Entfernung der Rüben von einander vermindern, und dafs sich die Standweite der Rübenpflanzen einflufsreicher als

[1]) Siehe Centralblatt für die Zuckerindustrie 1899, S. 531; Neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 1899, S. 150. — [2]) Blätter f. Zuckerrübenbau 1899, S. 206. — [3]) Ibid. 1899, S. 63. — [4]) Ibid. 1899, S. 29.

der Dünger und selbst die Rübensorte zeigt. Diese Grundsätze sind von allen späteren Versuchen von Vilmorin, Petermann, Marek, Kiel u. A. bestätigt worden. Auch bei den Zuckerrüben geben, wie bei der Kartoffel, die Factoren Boden, Klima, Sorte und Culturmethode den Ausschlag für die Bestimmung der Pflanzweite, nur möchte er hier neben dem letztgenannten Factor als fünften noch die Düngung bezw. die Vorfrucht hinzufügen. Allgemein gültige Zahlen lassen sich jedoch nicht angeben.

Ueber die Nützlichkeit der Bestellung der Rüben auf tiefer Herbstfurche gegenüber der in Frühjahrsfurche wird im zweiten und dritten Berichte der Versuchswirthschaft Lauchstädt nach den Ergebnissen von Märcker u. A. gesagt: „In der Zusammensetzung standen die in der Frühjahrsfurche bestellten Zuckerrüben in keiner Weise nach, aber der Ertrag fiel so zu Gunsten der Herbstfurche aus, dafs man darin den grofsen Schaden des im Herbst unterlassenen Pflügens deutlich erkennen kann." — Ein Düngungsversuch mit schwefelsaurem Ammoniak bewährte sich im Jahre 1897 in Lauchstädt nicht schlecht. Zwar gab dieser regelmäfsig einen Ausfall im Ertrag, aber glich ihn wenigstens in drei Fällen durch einen besseren Zuckergehalt der Rüben aus. Ein anderer Versuch mit einer gröberen Rübensorte ergab mit dem schwefelsauren Ammoniak zwar einen Minderertrag, aber die Verhältnisse in qualitativer Beziehung lagen hierbei nicht so zu Gunsten der Ammoniakdüngung wie bei den vorigen Versuchen. Eine neue Züchtung kann sich diesem Düngemittel gegenüber vielleicht wieder verändern und anders verhalten, deshalb wird dieser Versuch in Zukunft wiederholt werden. — Die Kopfdüngung der Zuckerrüben mit Salpeter bewährte sich in der Versuchswirthschaft Lauchstädt unter der Voraussetzung des Anbaues von hochgezüchteten feinen Rübensorten sehr gut. Mit derselben werden höhere Erträge als bei der Anwendung der ganzen Salpetermenge vor und bei der Bestellung erzielt und der fabrikative Werth der Zuckerrüben wird durch dieselben in keiner Weise geschädigt. Bei allen Versuchen ist die Kopfdüngung zur Anwendung gekommen und trotzdem ist der Zuckergehalt der Rüben in allen drei Versuchsjahren ein ganz aufsergewöhnlich hoher gewesen. — Kalidüngung übte auf die Güte der verwendeten zwei feineren Rübensorten (Dippe's verbesserte Kl.-Wanzlebener und Strube's Kl.-Wanzlebener) keinen Einflufs aus, auch das ängstlichste Gemüth würde aus den erhaltenen Ergebnissen der mit diesen angestellten Untersuchungen eine Verschlechterung der feineren Rüben durch die Kalidüngung nicht herauslesen können. (Zu denselben Ergebnissen speciell mit Chlorkalium kommt Stoklasa[1]) und findet, dafs das Chlorkalium den

[1]) Blätter f. Zuckerrübenbau 1899, S. 216.

Rübenertrag erhöht, ohne den Zuckergehalt bei Anwendung normaler Gaben nachtheilig zu beeinflussen.) Die Lauchstädter Ergebnisse und Schneidewind's Untersuchungen in der Zuckerrübe widersprechen der Behauptung, dafs durch die gesteigerte Anwendung von Chilisalpeter und Kalisalzen eine Verschlechterung der Rüben herbeigeführt worden ist und die Ausbringbarkeit des Zuckers erschwert wird. Hollrung[1]) glaubte diese Ansicht durch einen Versuch bestätigt gefunden zu haben und hielt über dessen Ergebnisse einen Vortrag im Sächsisch-Thüringischen Zweigverein der deutschen Zuckerindustrie, wo auch die folgende Resolution angenommen wurde: „Der Sächsisch-Thüringische Zweigverein erkennt dankbar alle Bestrebungen zur Hebung des Rübenbaues an. Er verwahrt sich aber gegen Mafsnahmen, welche geeignet sind, die Ausbringbarkeit des Zuckers aus der Rübe zu erschweren und rechnet hierzu die neuerdings empfohlenen überhohen Stickstoff- und Kalidüngungen. Der Sächsisch-Thüringische Zweigverein wird in Zukunft nur solche Düngungsversuche als discutabel ansehen, welche auch den Gehalt der Rüben an Asche, sowie Menge und Art ihrer Bestandtheile in Rücksicht ziehen.“

Gegen diese Resolution wendet sich Schneidewind[2]) und zwar mit Recht, denn er hat gefunden, dafs der Aschegehalt unserer jetzigen Rübenwurzeln, mit Ausnahme der auf Moorböden gewachsenen, im Vergleich zu dem für frühere Jahre angegebenen ein aufserordentlich niedriger ist. Durch intensive Düngung steigt zwar im Allgemeinen auch der procentische Gehalt der Wurzeln an Asche, aber unter normalen Verhältnissen nie derartig, dafs hierdurch die Zuckerausbeute in bedenklicher Weise beeinträchtigt werden kann. Ebenso bleibt unter normalen Verhältnissen der Stickstoffgehalt auch bei den höchsten Stickstoffgaben ein niedriger. Nach Schneidewind's Ausführungen sind die in der Resolution enthaltenen Ausführungen und nach dem statistischen Zahlenmaterial über die in den letzteren Jahren bei intensiveren Düngungen erzielten Zuckermengen unter den gewöhnlichen Verhältnissen nicht gerechtfertigt und dürften nur wohl für abnorme Fälle Berücksichtigung finden. Im Uebrigen beweisen Schneidewind's Ausführungen, dafs seitens der Versuchsstation Halle längst im Sinne des Sächsisch-Thüringischen Zweigvereins verfahren worden ist, indem bei den von ihr ausgeführten Versuchen stets der Aschen- und Stickstoffgehalt der Rüben festgestellt wurde.

Durch die Gründüngung[3]) wurde sowohl 1897 als auch 1898 ein Mehrertrag erzielt, aber um sie voll zur Wirkung zu bringen,

---

[1]) Blätter f. Zuckerrübenbau 1899, S. 120. — [2]) Ibid. 1899, S. 145—157. — [3]) Zweiter und dritter Ber. d. Versuchswirthschaft Lauchstädt von Märcker.

erwies sich eine Phosphorsäuredüngung als vollkommen unentbehrlich. Von den Parcellen mit Stallmistdüngung zeigten sich die mit Tiefstalldünger — besonders der mit Schwefelsäure behandelte — dem Flachstalldünger gegenüber bedeutend überlegen und brachten einen erheblichen Mehrertrag an Zuckerrüben, aufserdem war hier die Wirkung für die Nachfrucht besonders günstig. —

Eine Hebung der Zuckerrübenerträge durch Gründüngung nach Wintergerste konnte Ebhardt[1]) beobachten. Er sagt: „Die Gründüngungsrüben ergeben einen Mehrertrag von 50 bis 80 Ctr. gegenüber den Stalldüngungsrüben (fünf Fuhren Stallmist), sie kommen durch ihren freudigen Wuchs viel sicherer über die Kinderkrankheiten (Wurzelbrand etc.) hinweg und gedeihen auch trotz des so kalten Frühjahrs und der schweren Regengüsse sehr gut und versprechen heute schon eine grofse Ernte. Die höchste Polarisation gab im Herbst ein Waggon Gründüngungsrüben; es werden zur Bestellung 2 Ctr. Superphosphat 18 bis 20 Proc., 1 Ctr. concentrirtes Kalisalz 40 Proc., und zur ersten Hacke $^1/_2$ Ctr. Chili gegeben. Man vermag also durch den Anbau von Wintergerste und der folgenden Gründüngung die Rübenerträge sehr zu heben und den folgenden Früchten einen sehr guten Stand zu sichern.“

Schumacher[2]) konnte gleichfalls über günstige Erfolge bei Gründüngung berichten. Die so oft angeführten Vortheile der Gründüngung zeigten sich auch hier in vollstem Mafse. Lockerung der tieferen Bodenschichten und Erschliefsung derselben für die Pflanze; Vermehrung der wasserhaltenden Kraft des Bodens und damit bedeutend erhöhte Widerstandsfähigkeit gegen die Einflüsse andauernder Dürre. Sie ermöglicht durch eine bedeutend billigere Production die Heranziehung minder guter Böden zum Rübenbau und deshalb glaubt er, dafs eine vermehrte Anwendung der Gründüngung besonders bei leichten Bodenarten sehr angebracht wäre.

Bereits im Jahrb. 8 wurde auf die vielen Bestrebungen zur Hebung der Keimfähigkeit des Rübensamens und zur Beseitigung der verschiedenen Krankheiten des Rübensamens hingewiesen, doch hat nach Hiltner[3]) keines der bisherigen Verfahren das Versprochene geleistet. Ihm ist es nun gelungen, ein solches Verfahren aufzufinden, das einfach, billig und sicher wirkend ist und auf der Erkenntnifs beruht, dafs das schwierige Keimen des Rübensamens wesentlich durch die Hartschaligkeit bedingt wird; zur Beseitigung dieser Eigenschaft und der Krankheiten dient concentrirte Schwefelsäure; natürlich mufs nachher die Säure wieder beseitigt

[1]) Fühling's landw. Ztg. 1899, S. 702 u. 703. — [2]) Blätter f. Zuckerrübenbau 1899, S. 335. — [3]) Chem.-Ztg. 1899, Rep. 15, S. 139. (Oesterr. Zeitschr. f. Zuckerind. 1899, Nr. 28, S. 18.)

werden und man erhält dann einen reinen, unbedingt haltbaren Samen, dessen Keimkraft und Keimenergie 20 Proc. höher als sonst ist, und der sich absolut frei von allen schädlichen Keimen erweist.

Briem[1]) theilt mit, dafs es ihm gelungen ist, die Zuckerrüben mehrjährig und dadurch mehrmals samentragend zu gestalten. Diese neue Art der Stammbauzucht hat eine grofse züchterische Bedeutung, denn man ist in der Lage, eine als züchterisch werthvoll erkannte Stammrübe mit ihren praktisch nachgewiesenen erblichen Eigenschaften ein zweites, drittes und viertes Mal dazu zu benutzen, um diesen werthvollen Samen mit wirklich nachgewiesenen erblichen guten Eigenschaften neuerdings und wiederholt zum Nutzen der Stammbauzucht zu ergänzen, zu ernten und zu verwerthen. Nach Briem ist man im Stande, durch besondere Versuchsmafsregeln und specielle Behandlung der Rüben im ersten Jahre ihres Wachsthums und besondere Aufbewahrungsart jede Zuckerrübe statt wie gewöhnlich zweijährig auch mehrjährig zu züchten.

Von den Krankheiten der Zuckerrüben ist die Phomabetae-Krankheit noch nicht sicher erforscht. Bode[2]) sieht im Gegensatz zu Frank den an Rüben und an Rübensamenstengeln auftretenden Fadenpilz Phomabetae nicht als Ursache gewisser Rübenfäule und der sogenannten Schwarzbeinigkeit der Rübenwurzeln an. Er ist vielmehr der Ansicht, dafs dieser Pilz kein Parasit ist; im gleichen Sinne äufsert sich darüber Hollrung, der darauf aufmerksam macht, dafs die Rübenkrankheit, bei welcher der fragliche Pilz beobachtet werde, schon vor 50 Jahren in der Provinz Sachsen weit verbreitet gewesen sei. — Ueber den Stand der „Nematodenfrage“ äufserte sich Hollrung[3]) auf Grund seiner Erfahrungen. Er steht auf dem Standpunkte, dafs in 90 Proc. der vorkommenden Fälle von Rübenmüdigkeit der Rübennematode die Schuld dieser Erscheinung beizumessen ist. Die Rübennematode ist heute über ganz Deutschland verbreitet und kommt in ganz jungfräulichem Boden vor. Natürlich kann sie auch verschleppt werden, doch ist eine Verschleppung durch Saturationsschlamm vollständig ausgeschlossen. Die Bekämpfung des Schädlings ist nicht ausschliefslich durch die Zuführung von Kalisalzen zu bewerkstelligen, sondern beruht in der Hauptsache auf der Anwendung indirecter Mittel (nicht zu tief bearbeiten, schon bei passender Auswahl der Vorfrucht zeitige Bestellung, gute Düngung); die Bekämpfung auf dem Felde durch directe Mittel ist gegenwärtig zu umständlich und zu

---

[1]) Wochenschr. f. Rübenzuckerind. Oesterr.-Ung. 1899, S. 152. — [2]) Centralbl. f. Zuckerind. 1899, Nr. 40. — [3]) Wochenschr. f. Rübenzuckerind. Oesterr.-Ung. 1899, S. 406.

theuer und ist deshalb nicht zu empfehlen. — Willot[1]) verweist abermals auf sein Vernichtungsverfahren mittelst Gaswasser, das grofsartige Resultate geben soll; nähere Belege und wissenschaftliche Untersuchungen fehlen jedoch auch diesmal wieder. — Die von Jahr zu Jahr sich mehrende Leutenoth in der Landwirthschaft, besonders in den Zuckerrüben bauenden Gegenden, hat die Einführung maschineller Hülfskräfte bedeutend gefördert. So fand z. B. im Jahre 1898 in Artres in Nord-Frankreich eine Concurrenz[2]) für Rübenaushebemaschinen etc. statt, wo für die Prämiirung neben den grofsen Fortschritten in der Construction auch noch verschiedene Verbesserungen in Betracht kamen. Bei der Prüfung erhielt eine Maschine von Frenet-Wauthier in Ligny, welche zugleich das Köpfen der Rüben besorgte, den ersten Preis.

In Anbetracht dieser überaus wichtigen Frage hat der Verein der deutschen Zuckerindustrie ein Preisausschreiben[3]) betr. Rübenheber erlassen, wonach demjenigen der Preis zuerkannt werden wird, welcher den bestimmten im Preisausschreiben festgesetzten Anforderungen genügt. Die Deutsche Landwirthschaftsgesellschaft, welche zwar dem gleichen Ziele zustrebt, will den relativ besten Rübenheber prämiiren. Die Bewerbungszuschriften sind bis zum 15. August 1901 an das Directorium des erstgenannten Vereins zu richten.

Fabrikation. Zu dem Thema: „Sind Neuerungen an Schnitzelpressen zu verzeichnen?“ erwähnte Stöpel[4]) in der Generalversammlung des Vereins der deutschen Zuckerindustrie zu Breslau zuerst von Neuerungen in Schnitzelpressen Bergreen's aus Draht geflochtenen Mantel. Diese Neuerung ist werth, unter den verschiedensten Verhältnissen ausprobirt zu werden. Des Weiteren erwähnte Stöpel noch verschiedene Neuerungen, welche zum Theil patentirt worden sind. Im Grofsen und Ganzen kann man mit jeder Prefsconstruction zufrieden sein, aber nur wenn man die einzelnen Constructionen von dem Gesichtspunkte aus betrachtet, dafs die Arbeitsleistung der Presse sich aus dem Product der aufgewendeten Kraft × Menge zusammensetzt. Aber jede heute vorhandene Prefsconstruction krankt an einem Uebelstande insofern, als es bisher nicht gelungen war, eine gleichmäfsige Trockensubstanz in den ausgeprefsten Schnitzeln zu erzielen. Stöpel erörterte und demonstrirte an der Hand von Modellen die Construction von Sudenburg und Bendel, deren Nachtheile er darlegte, um sodann

---

[1]) Chem.-Ztg., Rep. 26, S. 257; daselbst nach Sucr. indigène 54, 103 (1899); (s. dieses Jahrb. 6, 333 (1896), Stift's Versuche). — [2]) Wochenschr. f. Rübenzuckerind. Oesterr.-Ung. 1899, S. 358. — [3]) Blätter f. Zuckerrübenbau Heft 13, 1899. — [4]) Wochenschr. f. Rübenzuckerind. Oesterr.-Ung. 1899, S. 467.

auf seine Präcisionsschnitzelpresse zu sprechen zu kommen, bei welcher bei zunehmender Austrittsmasse durch vermehrtes Niederdrücken des durch Federn getragenen Bodens der Gegendruck vergrößert und die Austrittsgeschwindigkeit der Masse dementsprechend geringer wird, in Folge dessen die Preßwirkung eine gleichmäßige bleibt.

Die Entleerung der Diffuseure durch Luftdruck nach dem Pfeifer'schen[1]), zuverlässig und gleichmäßig functionirenden Systeme kann rasch, reinlich und ohne jede Handarbeit bewirkt werden. In Folge dessen wird die Arbeit bei höherer Temperatur ermöglicht, die bekanntlich sehr gute und reine Säfte liefert und der Schnitzeltrocknung bereits vorgewärmte Schnitte zuführt, die sich zudem auch besser abpressen lassen.

Nach den Untersuchungen des Vereinslaboratoriums konnte Herzfeld[2]) über neuere Erfahrungen bei der Scheidung und Saturation berichten. Es ist hervorzuheben, daß bei ungenügender erster Saturation im Schlamm der zweiten Saturation oft große Mengen Magnesia beobachtet wurden, und zwar theilweise an organische Säuren gebunden, unter denen sich (auch bei ganz gesundem Rübenmaterial!) Milchsäure in erheblichem Betrage nachweisen läßt; außerdem sind noch andere organische Säuren vorhanden, die krystallisirte Salze ergeben, und weiter untersucht werden sollen. Ebenso haben auch Arbeiten über die sogenannte „Uebersaturation" begonnen und sind schon ziemlich weit gefördert worden.

Von Stutzer und Wernekinck[3]) wird ein Vorscheideverfahren für Rohsaft empfohlen, dessen Wesentlichstes darin besteht, daß aus dem auf 45 bis 75° gehaltenen Safte durch längeres Umrühren mit kleinen Mengen Chloriden der Erdalkalien, Weinsäure, oder am besten schweflige Säure das Eiweiß vollständig geschieden wird, sodann mit Kalk oder Baryt neutralisirt und der gesammte Niederschlag unter Beigabe von 2 Proc. Kieselguhr abfiltrirt wird. Der mit wenig Kalk wie gewöhnlich weiter verarbeitete Saft giebt sehr schöne, helle, an organischen Stoffen arme Füllmassen, die um 2 Proc. reiner sind als sonst.

Gelegentlich der Versammlung[4]) französischer Zuckerchemiker hob Verley die Vorzüge seines Ozonverfahrens[5]) hervor. Dupont prophezeite Hignette's Verfahren, wo mit wenig Kalk gearbeitet wird, eine große Zukunft und Barbet berichtete über den Nutzen des Verfahrens von Wackernie. Außerdem hat Lallemant Versuche mit Elektro-Hydroschwefelung angestellt und darüber berichtet.

---

[1]) Deutsche Zuckerind. 1899, S. 1779; (Chem.-Ztg., Rep. 37, S. 366). — [2]) Chem.-Ztg. 45, 480 (1899). — [3]) Ibid., Rep. 12, S. 105. — [4]) Ibid., Rep. 12, S. 105. — [5]) Näheres: Deutsche Zuckerind. 1899, S. 992 f.

Filtration[1]. Ist den verschiedenen Säften die letzte Saturation mit Kohlensäure oder schwefliger Säure zu Theil geworden, dann werden dieselben wiederholt der Filtration unterworfen und zwar mindestens zweimal, nämlich ehe sie in die Verdampfapparate gelangen, als Dünnsaft und nach dem Verlassen derselben als Dicksaft. Beim Filtriren des mit schwefliger Säure saturirten Dicksaftes, vorher mit Zink- resp. Zinnstaub behandelt, soll die Zuthat von fein geraspeltem oder gemahlenem Holzmehl gute Dienste geleistet haben[2]. In gut eingerichteten Fabriken gehen sie noch beim Uebergange aus einem Verdampfapparat in den nächsten durch ein Filter, das Mittel- oder Zwischensaftfilter. Denn wenn auch der Dünnsaft in völlig klarem, blankem Zustande zur Verdampfung kommt, so tritt doch stets während derselben von Neuem eine Trübung ein, indem gewisse Kalksalze mit zunehmender Concentration sich ausscheiden. Die Abscheidung abzufangen, also ihre Ablagerung auf den Heizflächen der Verdampfapparate zu verhindern, ist der Zweck der Mittelsaft- oder Zwischenfiltration, die mit Erfolg angewandt wird. Der Dicksaft schliefslich mufs gleichfalls wegen der sich während der Verdampfung bildenden Ausscheidung filtrirt werden. Die Knochenkohlefiltration ist fast überall verlassen und wird nur noch ganz wenig angewandt. Zu erwähnen sind jetzt Meyer's Kiesfiltration, Schwager's Kegelfaltenfilter, das Beutelfilter „Kasalowsky“, Niederdruckfilter „Claritas“, S. v. Ehrenstein's Zwischenfilter. Aufserdem werden noch viele andere Filterconstructionen, die aber auf ähnlichen Principien beruhen, wie die vorgenannten, verwendet.

Die Concentrirung zerfällt in zwei getrennte Operationen. Man verdampft den Dünnsaft, bis er eine Dichte von etwa 50 bis 60° Bx. erlangt hat und nennt den Saft Dicksaft, in welchem Stadium er zur zweiten Filtration kommt. Der filtrirte Dicksaft wird verkocht, bis er zum Theil krystallisirt ist, und dann die sogenannte Füllmasse bildet. Die aus dem Vacuum kommende Füllmasse ist von wechselndster Beschaffenheit. Das Verhältnifs von Zucker, Nichtzucker und Wasser ist das verschiedenste, es giebt Füllmassen, welche bis zu 92 Proc. Zucker enthalten, während andere einen Zuckergehalt von wenig über 85 Proc. haben. Der Wassergehalt kann bei sehr reinen, auf grobes Korn gekochten Füllmassen weniger als 6 Proc. betragen, man hat es dann mit einem höchst dickflüssigen, kaum beweglichen Krystallbrei zu thun, andererseits steigt der Wassergehalt bis gegen 10 Proc. Im Grofsen und Ganzen sind hierbei zwei Möglichkeiten gegeben, die Füllmasse wird entweder auf Rohzucker oder auf Consumzucker verarbeitet.

---

[1] Stohmann's Handbuch der Zuckerfabrikation 1899. — [2] Aus der Jahresstatistik des Betriebsjahres 1898/99.

Z. B. bei Verarbeitung von geringerem Material, bei geringerer Entfernung vom Centralpunkte für Fabrikation, bei geringerem Betriebscapitale und geringerem Umfange des Betriebes wird man sich meistens für die Rohzuckerfabrikation, in den anderen Fällen wird man sich bei entsprechenden Verhältnissen mehr für Consumzuckerfabrikation entscheiden. — Die Gewinnung des ersten Productes geschah oder geschieht noch in den älteren Fabriken in den Schützenbach'schen Kästen. Diese Arbeit ist jetzt meistens verlassen und wird die Zerlegung der Füllmasse in Zucker und Syrup in den Rohzuckerfabriken heute allgemein durch Centrifugiren bewerkstelligt.

In dem Bestreben, die Betriebszeit zu kürzen und die Gewinnung am ersten Product nach Möglichkeit zu steigern, hat das seit Jahren angewendete Verfahren, die Abläufe vom ersten Product nach Mischung mit gewissen Chemikalien in den Fabrikbetrieb zurückzunehmen, an Umfang zugenommen, und auch die Einführung von Sudmaischen an Stelle der Schützenbach'schen Kasten weitere Fortschritte gemacht. Ein in mehreren Fabriken neu eingerichtetes Verfahren, die Abläufe vom ersten Product in grofsen cylindrischen Gefäfsen unter Anwendung der Luftleere erst 18 bis 24 Stunden auf Korn zu kochen und dann 42 bis 46 Stunden in Bewegung zu halten, soll sich recht gut bewährt haben. Die Zerlegung des Ablaufes vom ersten Product in Nachproducte und Melasse erfolgt hierbei innerhalb drei Tagen, während es sonst einer wochenlangen Lagerung in besonderen Behältern bedurfte, auch soll der gewonnene Zucker hoch polarisiren. — Endlich sei ein neu patentirtes Verfahren erwähnt, bei dem die Abläufe nach Verdünnung mit gereinigtem Dünnsaft oder mit Süfswässern unter reichlichem Kalkzusatz längere Zeit stark gekocht, dann mit Kohlensäure und hierauf mit schwefliger Säure saturirt, endlich über Holzstäbchenfilter filtrirt werden; dieses Verfahren soll ebenfalls ein schnelles und gutes Krystallisiren der Nachproducte herbeiführen [1]).

Der von den Centrifugen ablaufende Syrup oder der Ablauf ist eine in der Kälte gesättigte Zuckerlösung, die weit reicher an Nichtzuckerstoffen ist, als der zur Verkochung kommende Dicksaft, da der gröfsere Theil des in diesem enthaltenen Zuckers auskrystallisirt ist, während die fremden ihn begleitenden Stoffe zurückgeblieben sind. Durch weiteres Verdampfen kann diese Zuckerlösung von Neuem zur Krystallisation gebracht werden, da aber das Kochen auf Korn nur bei ganz besonderen Einrichtungen gelingt, mufs man meistens blank kochen. Den eingekochten Saft

[1]) Jahresstatistik des Betriebsjahres 1898/99; nach Wochenschr. f. Rübenzuckerind. Oesterr.-Ung. 1899, Heft 51.

läfst man in eiserne Kästen laufen, die in einem Raume stehen, der durch eine Dampfleitung gleichmäfsig warm gehalten werden kann. Wenn die Krystallisation beendet ist, wird die Masse aus den Kästen herausgeholt und in derselben Weise, wie beim Erstproducte, gemaischt und geschleudert. Der Ablauf vom zweiten Product wird meistens auf drittes Product eingekocht, den von diesem abschliefsenden Syrup betrachtet man in der Regel als Melasse. Dieses soeben beschriebene und umständliche Verfahren der Aufarbeitung des Syrups war früher fast in allen Fabriken im Gebrauch. Neuerdings wendet man sich vielfach einem Verfahren zu, welches als Krystallisation in Bewegung bezeichnet wird und nach Bock's Patenten ausgeführt wird. Ein anderes Verfahren ist das Grossé'sche Verfahren, wonach schon ziemlich viele Fabriken mit Erfolg arbeiten, es besteht im Verkochen des Ablaufs vom ersten Product auf Korn. Ferner ist das Freitag-Lenze'sche Verfahren ebenfalls vielfach eingeführt worden. Bei demselben wird der Ablauf vom ersten Product auf eigenthümliche Weise in einem gewöhnlichen Vacuum, dessen Inhalt gleich dem halben Tagesquantum an Syrup ist, auf Korn gekocht.

Ueber die Zurücknahme der Abläufe in die Vorstationen sind schon seit den frühesten Zeiten Versuche angestellt worden, einige sind, wie Rümker[1]) sagt, schon uralt, aber in den letzten Jahren von verschiedenen Seiten wieder aufgenommen und als neue Arbeitsmethoden in die Industrie eingeführt worden. Eine verdienstvolle Zusammenstellung darüber von Glanz findet man in der neuen Zeitschrift für Zuckerindustrie von Scheibler, Bd. 42. — Im Folgenden sei ein Vortrag Hafner's[2]) erwähnt, worin fast alle neueren Bestrebungen zur Beseitigung der Nachproductenarbeit aufgeführt sind. „Während man früher nur die Erhöhung der Ausbeute am Erstproduct im Auge hatte, ohne die Dauer der Verarbeitung der Abläufe zu berücksichtigen, ergänzte man in den letzten Jahren diese Bemühungen dadurch, dafs man diese Nachproductenarbeit so viel als möglich abzukürzen trachtete. So entstanden in der neueren Zeit die zwei parallelen Bestrebungen: Erzielung möglichst hoher Ausbeuten am Erstproduct und eine möglichst gute und rasche Entzuckerung der Abläufe. Die Wege, die zur Erreichung dieses Zieles dienen oder dienen sollen, sind sehr verschieden, und Hafner theilt dieselben mit eingehender Beschreibung der einzelnen Verfahren in die folgenden Gruppen ein:

I. Erhöhung der Ausbeute am Erstproduct und dem zu Folge Verminderung der Nachproducte durch intensive Saftreinigung:

---

[1]) Stohmann's Handbuch der Zuckerfabrikation 1899, S. 527 ff — [2]) Wochenschr. f. Rübenzuckerind. Oesterr.-Ung. 3, 326 (1899).

1. Durch Anwendung von schwefliger Säure. Das einfachste und billigste Verfahren, die Ausbeute am Erstproduct etwas zu erhöhen und damit gleichzeitig die Nachproducte zu vermindern, ist heute eine rationell durchgeführte Anwendung der schwefligen Säure entweder allein oder in Gemeinschaft mit anderen Saftreinigungsverfahren als Ergänzung der Kalk-Kohlensäuresaturation.
2. Das Verfahren von Ranson: Behandlung mit schwefliger Säure und Zinkstaub [1]).
3. Das Ozonverfahren.
4. Die verschiedenen elektrolytischen Verfahren. Die Methoden sind, wenn auch hier und da im Grofsen durchgeführt, über die Versuche noch nicht hinausgekommen. Hierher gehören die Verfahren: Say-Gramme, Maigret, Baudry, Charitonenko und Baudry, Horsin-Déon, das combinirte Ozon und elektrolytische Verfahren der „The Electric Rectifying and Refining Co. in Philadelphia“ und viele andere.
5. Das Harm'sche Verfahren, welches in der verflossenen Campagne in der Zuckerfabrik Brieg versuchsweise durchgeführt wurde und auf der Gewinnung des reinen Diffusionssaftes, bewirkt durch die Anwendung eines Zusatzpulvers, basirt. Dasselbe wird im trockenen, fein gemahlenen Zustande, in dem Verhältnifs von $^1/_2$ Proc. auf Rübe gerechnet, den frischen Schnitzeln successive beim Einfallen in die Diffuseure beigemischt.

Von den genannten Saftreinigungsverfahren ist die rationelle Anwendung der schwefligen Säure so ziemlich allgemein geworden. Auch das Ranson'sche Verfahren fand Eingang in einigen Fabriken und scheinen die damit erzielten Resultate vollkommen zu befriedigen. Die anderen genannten Verfahren sind Versuche, wenn auch im grofsen Mafsstabe, geblieben.

II. Verarbeitung der Abläufe durch deren Rückführung in den Betrieb:

a) Rückführung der Abläufe in die Saftmanipulation. Hierher gehören die Verfahren von Böcker, Zscheye, Gebrüder Loeblich, Mügge-Pfeiffer, Manoury;
b) Rückführung der Abläufe in den Kochprocefs. Hervorgehoben werden die Verfahren von Wulff, Stengel und Weifs-Hafner. Hafner beschreibt alle diese Verfahren und giebt Betriebsdaten nach den ihm gemachten Mittheilungen.

---

[1]) Dieses Jahrb. 7, 331 f. (1897).

III. Selbständige Verarbeitung der Abläufe:

1. Durch freie Kornbildung. a) Die Krystallisation in Ruhe. Hiermit bezeichnet Hafner die gewöhnliche, bisher übliche Kasten- oder Reservoirarbeit; b) Die Krystallisation in Bewegung. Einzureihen sind hier die Verfahren Wulff, Bock, Degener und Greiner, Abraham, Bergreen, Claasen.
2. Durch Eintragung bereits fertiger Krystalle. Anstatt die Krystalle sich selbst bilden zu lassen, giebt Wulff schon fertige Krystalle in seine Krystallisatoren, wodurch die schon bestehenden Krystalle wachsen und so eine ziemlich bedeutende Gröfse erlangen können. Er läfst dabei die Krystalle in Ruhe und leitet den Syrup durch. Diese letztere Methode ist als die „Methode der Unterleitung“ bekannt. Sie dürfte in der Zuckerfabrikation kaum Anwendung finden, vielleicht aber in der Kandisfabrikation, um grofse Krystalle zu erhalten, ferner in allen Industrien, die krystallisirte Producte erzeugen, z. B. Borax etc.
3. Durch künstlich hervorgerufene Kornbildung in Verbindung mit der Krystallisation in Bewegung. Diese Gruppe umfafst wieder eine Reihe von Versuchen und besteht das Wesen derselben a) in künstlicher Kornbildung, b) im Wachsen der Krystalle, c) durch Verdampfung, d) mit darauf folgender Abkühlung. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend sind die folgenden Verfahren ausgebildet und mit den entsprechenden Apparaten ausgestattet worden. (Verfahren Grossé, Freytag, Sachs, Abraham, Maranc u. A.)

Auch bezüglich dieses Verfahrens giebt Hafner nähere Erörterungen über die Arbeitsweise, belegt mit Betriebsdaten. Sein Urtheil über die gesammte Frage fafst er schliefslich dahin zusammen, dafs noch durch Jahre die mannigfaltigsten Verfahren neben einander bestehen werden und es heute unmöglich ist, sagen zu können, welches Verfahren den Sieg davon tragen wird. Diejenige Methode, welche in der kürzesten Zeit die gröfste Zuckererzeugung zu liefern vermag, wird für den Zuckerfabrikanten mafsgebend sein. Wer die verschiedenen Methoden eingehend studirt hat, wird die für seine Verhältnisse am besten passende leicht finden. Als Literatur hierzu ist zu empfehlen der Artikel von Otto Mittelstädt: „Die modernen Methoden zur Verarbeitung der Nachproducte“. Deutsche Zuckerind. 24, 850 (1898).

Untersuchung des Zuckers. In einer Abhandlung bespricht Poupe[1]) den heutigen Stand der Rüben-Digestion und Extraction

[1]) Chem.-Ztg. Rep. 26, S. 257, 1899.

und beschreibt seinen verbesserten und vereinfachten Extractionsapparat. Ferner berichtet er über seine Jahre lang fortgesetzten Vergleichsversuche und kommt zu dem Schlusse, dafs die allgemeine Einführung der Alkoholextraction als die einzig richtige, wissenschaftliche Methode zu empfehlen sei. — In einem Vortrage wies Stift [1]) auf Neuerungen an Polarimetern hin. Er zeigte einen Apparat der Firma Reichert in Wien, welcher nach dem Vorschlage von Bruhns die sehr wichtige Neuerung besitzt, dafs die Ablesetheilung resp. Scala nicht mehr auf irgend einem anderen Material, sondern direct auf dem Quarzkeil selbst aufgetheilt ist, und zwar in der Weise, dafs an derselben Stelle, wo mit dem Fernrohr beobachtet, auch die Gradtheilung mittelst einer Lupe abgelesen wird. Weiter demonstrirte Stift den von der Firma Frič in Prag construirten Polarisationsapparat. Ferner erwähnte er die Neuerungen bei Polarisationsapparaten der Firmen Schmidt & Haensch und Peters in Berlin. Näher auf diese Neuerungen einzugehen, verbietet uns der Raum.

Melasse. Ohne Zweifel stehen nach Rümpler [2]) die Strontianmethoden zur Entzuckerung der Melasse unerreicht da, insofern sie Säfte liefern, aus denen unmittelbar Raffinerieproducte dargestellt werden können. Ihnen zunächst folgen die Kalk-Wassermethoden, Substitution und Ausscheidung, deren Saccharate hoch gereinigt werden können und nach der Saturation Säfte liefern, die in ihren Reinheitsgraden nicht weit von den Strontiansäften entfernt sind. Von allen Verzuckerungsmethoden mittelst Kalk wird die Ausscheidung noch am meisten angewendet, was wohl darauf schliefsen läfst, dafs sie auch in Hinsicht auf den Kostenpunkt die vortheilhafteste ist. — Was die Barytmethoden anlangt, so scheinen dieselben durch das Wohl'sche Bleiverfahren [3]) überflügelt zu werden, doch mufs auch für dieses erst noch die Zukunft die Lebensfähigkeit erweisen. Bartz [4]) hält das Bleiverfahren für ein wohldurchdachtes und durchgearbeitetes. Schwierigkeiten in einzelnen Stationen werden hoffentlich überwunden werden. Die Methode der Regenerirung des Bleicarbonates auf trockenem Wege, also durch Glühen, hat sich in der Praxis nicht bewährt und der Erfinder ist dazu übergegangen, die Regenerirung auf nassem Wege durch Kali herbeizuführen; dieser Procefs vollführt sich glatt und ohne Schwierigkeiten.

Im Allgemeinen jedoch befassen sich die Fabriken, welche Rüben verarbeiten, immer weniger mit der Melasseentzuckerung,

---

[1]) Wochenschr. f. Rübenzuckerind. Oesterr.-Ung. 1899, S. 327. — [2]) Stohmann's Handbuch der Zuckerfabrikation 1899. — [3]) Dieses Jahrb. 6, 337 (1896); 7, 335 (1897). — [4]) Wochenschr. f. Rübenzuckerind. Oesterr.-Ung. 1899, S. 469.

sondern ziehen es vor, ihre Abläufe zu verkaufen oder an die grofsen selbstständigen Melasse-Entzuckerungsanstalten abzugeben, die mit Strontian arbeiten und Consumzucker herstellen. Die Melasse wird, soweit sie nicht zur Entzuckerung gelangt, zur Branntwein- und Hefenerzeugung, in kleineren Mengen auch in Farbe-, Wichse- und Cichorienfabriken verwendet und in der neuesten Zeit bekanntlich in einem recht erheblichen Theile zur Viehfütterung. Diese letztere Verwerthung scheint uns die zweckmäfsigste zu sein und deshalb können wir nur wiederholen, was bereits schon früher von Märcker betont wurde: die Melasse gehört in den Futtertrog.

Die anderen Abfälle von der Rübenverarbeitung finden auch nützliche Verwendung in der Landwirthschaft. Die ausgelaugten frischen Schnitzel bilden ein gutes Viehfutter, doch verlieren sie bei längerer Aufbewahrung an Nährstoffen, man trocknet deshalb die aufzubewahrenden Schnitzel und hat dadurch ein haltbares gutes Futter geschaffen. Die Trockenanstalten haben sich sehr gut bewährt, nur stehen ihrer allgemeinen Einführung jedoch die ziemlich hohen Anlage- und Betriebskosten entgegen. — Die bei der Melasseentzuckerung verbleibende Abfalllauge wird theils zu Schlempekohle verarbeitet, die dann in chemischen Fabriken zur Herstellung von Pottasche u. s. w. abgesetzt, theils als sehr wirkungsvolles Düngemittel verwendet wird.

Allgemeines. Bereits in den beiden letzten Jahrgängen dieses Jahrbuches wurde an dieser Stelle auf die Wichtigkeit der Steigerung des Zuckerverzehrs aufmerksam gemacht; diesmal können wir mit Genugthuung constatiren, dafs diese Anregung auch in weiteren Kreisen über unser Vaterland hinaus Anklang und Verbreitung gefunden hat. In der Generalversammlung des Centralvereins etc. zu Bozen am 18. Mai 1899 hielt Strohmer einen Vortrag, worin er auf den Nutzen des gesteigerten Zuckerverzehrs für den menschlichen Organismus hinwies. Auf diesen anregenden Vortrag Strohmer's[1]) sei deshalb hier nochmals aufmerksam gemacht. — Durch die günstigen Fütterungserfolge mit Zucker (Versuchswirthschaft Lauchstädt, England u. s. w.) angeregt, liefs der Oesterreich-Ungarische Centralverein für Rübenzuckerindustrie dem k. k. Finanzministerium eine Petition[2]) zugehen, worin er um ähnliche Vergünstigungen betr. die Versteuerung denaturirten Zuckers zu Fütterungszwecken bittet, wie sie bereits in Deutschland seit dem April 1899 gewährt werden.

---

[1]) Wochenschr. f. Rübenzuckerind. Oesterr.-Ung. Nr. 23; auch Oesterr.-Ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. Heft 3. — [2]) Wochenschr. f. Rübenzuckerind. Oesterr.-Ung. Nr. 32.

2. Bierbrauerei.

Rohmaterialien. Gerste. Bei der Besprechung des Werthes der geernteten Gerste von 1897/98 sagt Märcker[1]) in seinem Jahrbuch der Versuchswirthschaft Lauchstädt u. A.: „Wenngleich anzuerkennen ist, dafs Seitens der Brauer und Mälzer Chevaliergersten im Grofsen und Ganzen den übrigen in normalen Jahren vorgezogen wurden, ist doch hervorzuheben, dafs in allen Jahren die Hannagerste durch die grofse Milde ihres Kornes ausgezeichnet war. Dagegen wurde sie stets von der Chevaliergerste in der Farbe übertroffen. Man legt aber neuerdings geringeres Gewicht als früher auf die Farbe und weist jedenfalls eine Hannagerste von milder Beschaffenheit wegen eines kleinen Tadels der Farbe nicht zurück. Von Jahr zu Jahr beginnt mit Recht die Hannagerste beliebt zu werden. Diese Errungenschaft ist sehr erfreulich, denn es besteht die Hoffnung, die Hannagerste auf Grund einer entsprechenden Kaliphosphatdüngung in den leichteren Bodenarten einzubürgern und somit dem Gerstenbau eine Ausdehnung zu geben, welche denselben in den Stand setzen wird, den deutschen Bedarf an Braugerste selbst zu erzeugen. — Die Goldthorpegerste zeigte sich gegen die Einflüsse der Düngung sehr viel weniger empfindlich als die übrigen Gersten. — Der Einflufs der Kalidüngung war bei der strohreichen Chevaliergerste am stärksten zu beobachten. Alle Kalidüngungen bewirkten, wenn sie Ertragserhöhungen hervorbrachten, eine deutliche Beschaffenheitsverbesserung der Gerste, welche sich in einer Erhöhung des Stärkegehaltes, dementsprechend einer Vermehrung des Extractgehaltes und einer entsprechenden Erniedrigung des Proteïngehaltes aussprach. — Der Vergleich von Salpeter und Peruguano als Gerstendünger fiel sehr zu Gunsten des Peruguanos aus. Die Versuche mit schwefelsaurem Ammoniak waren nicht entscheidend, doch wird das schwefelsaure Ammon nicht die dem Salpeter eigene Qualitätsverschlechterung im gleichen Mafse hervorbringen. Mit richtiger Dünger- und Sortenauswahl wird man auch im leichteren Boden, wo man bisher die Gewinnung von Braugerste für ausgeschlossen hielt, sehr wohl, wenn auch nicht eine Waare erster Güte, so doch immerhin eine zu gutem Preise verwerthbare Mittelwaare gewinnen können. Dieses Ergebnifs ist für die Ausdehnung des Gerstenbaues auf dem leichteren Boden im höchsten Grade erfreulich.“

Nach den Mittheilungen Remy's[2]) betreffend die Stickstoffdüngung zu Braugerste vermag die Gerste den Salpeter- und Ammoniakstickstoff bedeutend besser auszunutzen, als die organischen

[1]) 2. u. 3. Bericht über die Versuchswirthschaft Lauchstädt, S. 385. — [2]) Wochenschr. f. Brauerei 1899, S. 140.

Stickstoffverbindungen des Guanos, der Poudrette und ähnlicher Dünger, weil die Stickstoffaufnahme dieser Pflanzen auf einem verhältnifsmäfsig kurzen Zeitraume der Jugendentwickelung zusammengedrängt ist. Eine Beschränkung der Chiligabe ist nach Remy wohl am Platze, doch braucht von einer Verwendung derselben zu Braugerste nicht abgerathen zu werden. Namentlich ist in der ersten Jugendperiode der wachsenden Gerste eine mäfsige Gabe von Vortheil, eine nicht zu späte Anwendung erscheint aber rathsam zu sein.

„Goldene Regeln[1]) für den Braugerstenbau" und Ernte sind in folgenden Sätzen enthalten: Für die jeweiligen Verhältnisse ist die passendste Sorte von vorzüglichster Qualität auszuwählen und so früh als möglich zu bestellen. Chevalier- und Imperialgersten, besonders die erstere, sind bevorzugte Sorten, doch sind die Landgersten vom Typus der Hannagerste bei minder günstigen Wachsthumsbedingungen oft beiden zuerst genannten vorzuziehen. Ferner ist auf Sortenreinheit, Drillweite und Saatquantum zu achten. Die Düngung mufs einen leicht assimilirbaren Nahrungsvorrath bieten und in Bezug auf Kali- und Phosphorsäurezufuhr reichlich, dagegen auf Stickstoffernährung weniger reichlich bemessen sein. Chilisalpeter soll wenig Verwendung finden und durch schwefelsaures Ammoniak und organische Stickstoffdünger ersetzt werden. Der Gebrauch der Walze und Kleeeinsaat ist thunlichst einzuschränken resp. zu vermeiden.

Vor der vollen Gelbreife ist die Ernte[2]) mit verschiedenen Nachtheilen verknüpft, dagegen wird die Beschaffenheit besser, je mehr sich der Erntezeitpunkt der Todtreife nähert. Das Liegenlassen im Schwad ist ungeeignet; es sei denn, es könnte, todtreif geschnitten, gleich eingefahren werden; besser ist schon die Gerste aufzubinden und in Stiegen oder Puppen aufzustellen, bei schlechter Witterung mit Sturzgarben zu bedecken. Die für sorgfältige Trockenmethoden angewandten Mehrausgaben machen sich durch die bessere Qualität der Gersten meist reichlich bezahlt. In nicht seltenen Fällen ist die bei der Trocknung angewandte Sorgfalt geradezu für die Möglichkeit der Verwerthung einer Gerste als Brauwaare entscheidend.

Da beim Dreschen[3]) der Gersten verschiedentliche Verletzungen der Körner beobachtet worden sind, wird von einer Gersten-Grofshandlung in einem Rundschreiben gebeten, die Gerste nicht zu kurz zu dreschen, sondern diejenigen Körner an den Enden der Aehren, welche dünner und schwerer zu entfernen sind, später separat auszudreschen. Sie (die Inhaber) erklären gleichzeitig, dafs

---

[1]) Blätter f. Hopfen-, Gersten- u. Kartoffelbau 1899, S. 46. — [2]) Ibid. 1899, S. 286. — [3]) Ibid. 1899, S. 320.

sie für Gersten, die etwas länger aussehen, dafür aber unverletzt sind, höhere Preise bewilligen als für den Beschauer bestechende, plumpe, kurz gedroschene Körner, die den Eindruck von gerollter Gerste machen und welche sie nicht kaufen können.

Hopfen. Die Versuchsergebnisse von Hopfendüngungsversuchen im Jahre 1898 führten Professor Barth[1]) zu dem Schlusse, dafs selbst bei nährstoffreichen Böden die Ausnutzung der Bodenkraft und die volle Rentabilität der Düngung nicht durch eine einseitige Stickstoffdüngung zu erzielen sei, sondern dafs zur Erreichung der genannten Ziele neben dieser auch das Bedürfnifs des Hopfens nach mineralischer Nahrung zu befriedigen sei.

Nach Dyer ist der Chilisalpeter in angemessenen Mengen, am richtigen Orte und zur rechten Zeit angewandt, sehr gut zu benutzen und giebt einen vorzüglichen Stickstoffdünger für Hopfen ab. — Was den Erntezeitpunkt anbetrifft und in welcher Weise davon der Ertrag und die Beschaffenheit des Hopfens beeinflufst wird, sucht Behrend[2]) zu beantworten. Er untersuchte die Hopfen, welche er zu fünf verschiedenen Zeitpunkten, und zwar in der Zeit vom 25. August bis zum 14. September, geerntet hatte, und fand, dafs fast in jeder Beziehung wenigstens bei den vier ersten Ernten ein entschiedenes Ueberwiegen der spät geernteten über die früh geernteten Hopfen stattfindet. Bei jeder weiteren Ernte ist ein Fortschritt der vorigen Ernte gegenüber beim Ertrage an Trockensubstanz und in dem Gehalte an den eigentlich werthbestimmenden Harzbestandtheilen zu finden. Ebenso verhält es sich bezüglich des Geschmackes der Biere, zu welchen die verschiedenen Hopfen verwendet wurden. Der Gehalt an Gerbstoff ging mit forschreitender Ernte im Allgemeinen zurück und ebenso hatte die spätere Ernte in Bezug auf Bruchbildung und Schaumhaltigkeit des Bieres einen ungünstigen Einflufs ausgeübt. — Die Verwendung conservirten Hopfens[3]) ist für die Bierbrauerei fast unerläfslich. Man strebt deshalb seit vielen Jahren nach einer besten Conservirungsmethode und prüft alljährlich die empfohlenen Methoden und Mittel zur Conservirung. Ein neues Verfahren ist die Anwendung nach einem besonderen Verfahren entwässerter Luft, welche später wieder mäfsig erwärmt und in eine Darre eingeführt wird, in welcher der Hopfen auf Horden ausgebreitet ist. Derartig getrockneter Hopfen kann in einer Kühlkammer, durch welche kalte trockene Luft geleitet wird, in Ballen unverändert aufbewahrt werden. Das Aroma des Hopfens bleibt dabei unverändert. Das neue Verfahren gestattet

---

[1]) Blätter f. Hopfen-, Gersten- u. Kartoffelbau 1899, S. 325. — [2]) Ibid. 1899, S. 472. — [3]) Deutsche landwirthschaftl. Wochenschr. 1900, Heft I. Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1899, Nr. 48.

zweifellos, den Hopfen so gut zu conserviren, wie dies nach keinem Verfahren möglich ist.

Mälzerei. Auf eine Anfrage hin, ob sich ein Gerstenmalz, dem 10 proc. Roggenmalz beigemengt ist, zu Brauzwecken eignet, theilt Rüffer[1]) mit, dafs dies nach den Erfahrungen der Praxis nicht der Fall ist. Er räth deshalb entschieden davon ab, Bier, selbst wenn solches nur obergährig sein sollte, damit herzustellen. Die mit Roggenmalzzusatz erzeugten Biere klären sich sehr schwer, haben einen weniger angenehmen Geschmack, neigen leicht zur Säuerung und sind deshalb nicht haltbar. Die Verzuckerung des Roggenmalzes ist eine nicht so vollständige wie die des Gersten- oder Weizenmalzes. Am besten wird ein solches Mischmalz an eine Spiritus- oder Essigfabrik verkauft, wo es zweckmäfsig Verwendung finden kann.

Luff[2]) beantwortet die Frage, inwieweit Mälzungsversuche im Laboratorium zur Beurtheilung von Gerste herangezogen werden können, dahin, dafs bei gleichmäfsiger Verwendung zweier Gersten sehr wohl die ergiebigere herausgefunden werden kann, da bei gleicher Arbeitsweise Werthe erhalten werden, die zwar nur relativ richtig, aber doch stets vergleichbar sind. Im Gegensatz zu Bleisch kommt er zu der Folgerung, dafs der richtig durchgeführte Mälzungsversuch im Kleinen stets ein werthvolles, oft sogar das einzige Kriterium bildet, den relativen Brauwerth einer Gerste im Vergleich mit einer anderen zu ermitteln.

Durch verschiedene Versuche „über den Einflufs schimmeligen Malzes auf die Zusammensetzung von Würze- und Bierextract" hat Lott[3]) nachgewiesen, was praktisch freilich schon längst feststeht, dafs schimmeliges Malz ein schlechtes Malz ist.

Nach Windisch's Erfahrungen beeinflufst der Schimmel ganz entschieden den Geschmack des Bieres, was jedoch Lott nicht nachweisen konnte. Auch Brown ist überrascht, dafs Lott in den aus schimmeligem Malze hergestellten Würzen keinen ausgesprochenen Schimmelgeruch und Geschmack constatiren konnte. Ein geschmacksedles Bier läfst sich eben aus einem verschimmelten Malze nicht herstellen. — Reichardt[4]) beurtheilt das Malz hauptsächlich nach seinen äufseren Merkmalen, wobei speciell die Sinkprobe, die Beifsprobe, die Blattkeimprobe und das Diaphanoskop in Betracht kommen. Aus den Untersuchungen schliefst Reichardt, dafs die Sinkprobe in Verbindung mit der Prüfung der kurz geweichten Körner auf Mürbheit, sowie die Beobachtung des Klarheitsgrades der filtrirten Laboratoriumswürze richtige Fingerzeige über

[1]) Wochenschr. f. Brauerei 1899, Nr. 48. — [2]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1899, Nr. 27. — [3]) Wochenschr. f. Brauerei 1899, S. 85. — [4]) Chem.-Ztg. 1899, Repert., S. 70.

gewisse Eigenschaften eines Braumalzes geben können, die für die Praxis von nicht zu unterschätzender Bedeutung sein dürften. Durch die Sinkprobe ist man im Stande, sich über die Vertheilung der Luft im Korn Aufschlufs zu geben. Auch die Weichprobe ist direct abhängig vom Luftgehalt des Malzes, ein stark lufthaltiges Malz wird rascher von der Flüssigkeit durchdrungen als ein luftarmes und es giebt auch die Weichprobe in Verbindung mit der Beifs- und Druckprobe wichtige Anhaltspunkte zur Beurtheilung des Malzes auf seinen Brauwerth.

Sudhausarbeit. Ueber den Einflufs des Maischverfahrens auf die Zusammensetzung der Würze haben Jalowetz[1]) u. Ehrich gearbeitet. In den vorliegenden Arbeiten kommt die Zusammensetzung der Würze nur in Bezug auf die Kohlehydrate in Betracht, während die parallel verlaufenden Eiweifs- und Stärkeabbauprocesse keine Berücksichtigung gefunden haben. Jalowetz bestimmt in der Würze die Concentration, die Farbe, sowie die Polarisation und Reduction vor und nach der Gährung. In jedem Falle ergab sich, dafs die Zusammensetzung der Würze hinsichtlich der Kohlehydrate, des Stärkeabbaues eine sehr verschiedene ist, dafs somit thatsächlich die Zusammensetzung der Würze abhängig ist von der während des Maischprocesses eingehaltenen Zeit und Temperatur. Im Allgemeinen kann man sagen, je höher die Maischtemperatur bei kurzer Maischdauer ist, desto kleiner ist das Verhältnifs der Reduction und Ablenkung und umgekehrt. Jede Abänderung von Zeit und Temperatur beim Maischen ruft eine Verschiebung der Kohlehydrate hervor. Da aber nun die Kohlehydrate sicher auch mit zu dem Charakter des Bieres beitragen, so wird jede Abänderung des Maischprocesses eine manchmal weniger, manchmal mehr hervortretende Geschmacksveränderung hervorrufen. (Durch die Auffindung des Gesetzes, von Jalowetz, betreffend das Verhältnifs von reducirtem Kupfer zur Ablenkung, ist in der Untersuchung der Würzen höchst wahrscheinlich ein guter Fortschritt gethan.)

Ehrich pafste sein Laboratoriums-Maischverfahren der Praxis an, d. h. er arbeitete zunächst nach einem Dreimaischverfahren, nur änderte er die Maischtemperatur; dann nach einem Zweimaischverfahren u. s. w. Von den erhaltenen Würzen wurde Extract und Maltose, sowie die Drehung bestimmt, auch wurde die vergohrene Würze in gleicher Weise untersucht. Die Gesammtergebnisse seiner Versuche fafst Ehrich in folgenden Sätzen zusammen:

1. Die Zusammensetzung der Würze hängt wesentlich von der Maischmethode ab.

2. Von den verschiedenen Maischmethoden erscheint das

[1]) Wochenschr. f. Brauerei 1899, S. 12.

Infusionsverfahren als dasjenige, welches am energischsten in den Stärkeumwandlungsprocefs einzugreifen gestattet. Bei dem Dreimaischverfahren läfst sich der Stärkeabbau am wenigsten, oft vielleicht gar nicht beeinflussen. Das Zweimaischverfahren steht in dieser Beziehung zwischen dem Infusions- und dem Dreimaischverfahren.

3. Von allen Factoren scheint die Einmaischtemperatur der wirksamste zu sein; eine Steigerung derselben auf 40° R. und darüber hat eine beträchtliche Minderausbeute an Maltose bezw. vergährbarer Substanz zur Folge.

Mit genauer Berücksichtigung aller von Windisch vorgeschriebenen Einzelheiten für das abgekürzte Maischverfahren wurden in der Anstaltsbrauerei von Weihen-Stephan[1]) Versuchssude zum Vergleiche mit dem üblichen Dreimaischverfahren zur Ausführung gebracht. Es wurde gefunden, dafs die Ausbeute bei dem abgekürzten Verfahren wesentlich zurückbleibt. Unterschiede im Verlaufe der Gährung konnten nicht beobachtet werden. Die Ergebnisse der Versuche sprachen sehr zu Gunsten der Dreimaischbiere. Was die Schaumhaltigkeit betrifft, so konnte kein Vorzug der nach dem Windisch'schen Verfahren hergestellten Biere bemerkt werden. Das Gesammtresultat aller Versuche spricht dafür, dafs das abgekürzte Verfahren von Windisch für die bayerischen Verhältnisse nicht als eine Verbesserung des bisher üblichen, bewährten Dreimaischverfahrens anzusehen ist und dieses verdrängen könnte. — Nach verschiedenen Anfragen zu urtheilen, wünscht man auch in deutschen Brauereikreisen das Maywood-Brausystem[2]) einzuführen. Das Verfahren soll darin bestehen, dafs der Hopfen so lange einer Temperatur von über 100° C. ausgesetzt wird, bis er gedörrt ist, wodurch die Weichharze in Hartharze verwandelt und alle flüchtigen Bestandtheile ausgetrieben werden sollen! Hieraus sollen sich als Vortheile ergeben: 1. dafs eine fast vollständige Ausnutzung des Hopfens möglich ist; 2. dafs das Bier in Folge der schnelleren Absetzung der Hartharze schneller reif wird; 3. dafs eine Infection der Hefe durch Mikroorganismen des Hopfens vermieden wird, da die letzteren durch die Dörrung getödtet sind, was übrigens durch das Kochen des Hopfens, wie bekannt, in gleichem Mafse geschieht; 4. dafs in Folge des Fehlens des Hopfenöles, welches verflüchtigt wird, der Geruch und Geschmack des Bieres ein besonders reiner ist, welches Fehlen bei uns in Deutschland vielleicht, wenigstens wenn es sich um guten Hopfen handelt, einen Mangel ergeben dürfte; 5. dafs alter Hopfen in Theuerungsjahren wieder verwendet werden kann, da in Folge der Erhitzung die

[1]) Chem.-Ztg. 27, Repert., 267 (1899). Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 22, 463 (1899). — [2]) Wochenschr. f. Brauerei 1899, S. 475.

stinkenden Oxydationsproducte ausgeschieden werden; 6. daſs das Bier einen milden Geschmack besitzt, da Stiele, Samen etc. des Hopfens durch das Raffiniren unschädlich gemacht werden; 7. daſs der Hopfen jahrelang conservirt werden kann, da er in Folge des Verfahrens sich wegen der dabei stattfindenden Oxydation nicht weiter zersetzen kann; 8. daſs durch Rösten des Hopfens bei höheren Temperaturen ein ausgezeichnetes Bierfärbemittel erzielt wird, welches dem Farbmalz überlegen ist; 9. daſs das Brechen der Würze im Kessel sehr schnell erfolgt und die Kochzeit vermindert wird.

Gährung. Ueber den Zusammenhang zwischen dem Vergährungsgrade im Bottich und dem Vergährungsgrade im Lagerkeller stellte F. Cerny[1]) Versuche an, die die Frage entscheiden sollten, ob es bei raschem Ausstoſs des Bieres gerathen sei, dasselbe auf dem Bottich grün zu fassen oder möglichst reif werden zu lassen und nach recht gründlichem Durchbruche lauter zu fassen.

Zu diesem Zwecke entnahm er dem Gährkeller junges, sechstägiges und vollkommen reifes, zehntägiges Bier, bestimmte die Dichte und lagerte es in unverspundeten Flaschen gleichzeitig in einem warmen ($5^1/_2{}^0$ R.) und in einem kalten ($1^1/_2{}^0$ R.) Keller. Nach 15, 30 und 60 Tagen wurde das Bier gespindelt und auf seine Qualität geprüft.

Es ergab sich, daſs das grüner vom Bottich abgezogene Bier in der gleichen Zeit im Keller bedeutend stärker vergohr als das länger im Bottich verbliebene und hier stärker durchgefallene und mehr vergohrene Bier. Er zog hieraus den Schluſs, daſs für das erforderliche Reifen des Bieres auf dem Lagerfasse im Gährkeller ein grüneres Fassen nothwendig ist.

Auſserdem zeigte sich, was vorauszusehen war, daſs die Kellertemperatur auf den Vergährungsgrad und die Haltbarkeit des Bieres von groſsem Einflusse ist. Je wärmer der Keller, desto kräftiger ist die Nachgährung, aber desto schneller tritt auch das Verderben des Bieres ein. — Aus seinen Versuchen leitet Cerny ab, daſs für schärfere Keller oder für eine kürzere Lagerzeit grüner gefaſst werden soll, während für mäſsig kalte Keller oder für eine sehr lange Lagerzeit ein Lauterfassen des Bieres vortheilhafter ist.

Hefe. Effront[2]) beobachtete bei Bierhefe, welche in kleine Stückchen zertheilt und der Luft ausgesetzt war, eine Absorption von Sauerstoff, welche von einer beträchtlichen Temperaturerhöhung begleitet war. Andere Gase, wie Kohlensäure, Wasserstoff und Stickstoff, sind ohne Einfluſs auf die Temperaturerhöhung. Die

---

[1]) Wochenschr. f. Brauerei 1899, S. 213. — [2]) Zeitschr. f. Nahrungs- u. Genuſsm. 1899, S. 732.

Oxydation der Hefen soll an die Gegenwart eines oxydirenden Fermentes in den Zellen gebunden sein.

Will[1]) führte vergleichende Untersuchungen an vier untergährigen Arten von Bierhefe aus. Dieselben sind für den Fachmann von grofsem Interesse, doch können wir hier nur auf diese Arbeiten hinweisen. — In Fortsetzung früherer Untersuchungen berichtet Will über die nach 12 Jahren und 2 Monaten vorgenommene wiederholte Untersuchung der drei Hefeconserven, welche im Jahre 1897 noch lebensfähige Hefezellen enthalten hatten. Die Asbestconserve war in Folge eines Defectes der Blechbüchse feucht und schimmelig geworden und konnten Hefezellen nicht mehr erhalten werden. Dagegen entwickelte die Holzkohleconserve Nr. 9 in Uebereinstimmung mit den letzten Beobachtungen in Würze wieder vorherrschend Culturhefe, Nr. 10 vorherrschend wilde Hefearten. — Von Becker[2]) wird über ein Zusammenwirken von Cultur- und wilder Hefe bei der Gährung in Anlehnung an einen Fall aus der Praxis berichtet. Becker's Versuche zeigen, dafs überall da, wo die wilden Hefen gleichzeitig mit einer Culturhefe und namentlich mit einer lebhaft und hochvergährenden Culturhefe zusammen eine Gährung veranlassen, die Angährung viel lebhafter und stürmischer verläuft und in gewissen Fällen auch die Dauer der ganzen Gährung eine längere ist als dort, wo die Culturhefe für sich vergährt.

Bisher wurde die Gegenwart von wilden Hefen wesentlich unter dem Gesichtspunkte der Betriebsstörungen betrachtet, dafs dieselben Geschmacksveränderung und Trübung im Biere verursachen können. Die vorliegenden Versuche ergaben genügende Anhaltspunkte, die Gegenwart von wilden Hefen auch von dem Gesichtspunkte aus zu beurtheilen, dafs einzelne Arten unter Umständen nicht nur bei abnormen Gährungen in Betracht zu ziehen sind, sondern, dafs durch die gleichzeitige Gegenwart mehrerer Arten und deren Zusammenwirken mit Culturhefe der Vergährungsgrad wesentlich beeinflufst wird.

Allgemeines. Ueber die Behandlung neuer eiserner Braugefäfse[3]) wird von einem Praktiker im „Australian Brewers Journal" berichtet; er empfiehlt eine bessere Reinigung der Gefäfse, wenn Geschmack und Farbe der Biere von den ersten Suden nicht befriedigten. — Ueber den Einflufs der Elektricität auf Bier berichtet Chapmann[4]). Er constatirte, dafs die Elektricität als solche auf die Haltbarkeit des Bieres keinen Einflufs hat. — Ueber Berliner Weifsbier hielt Schönfeld[5]) einen interessanten Vortrag, doch

---

[1]) Zeitschr. f. Nahrungs- u. Genufsm. 1899, S. 732. — [2]) Ibid. 1899, S. 732. — [3]) Wochenschr. f. Brauerei 1899, S. 634. — [4]) Chem.-Ztg., Rep., S. 216. — [5]) Deutsche Wochenschr. 1899, S. 180.

können wir hier nur auf denselben verweisen. — Ueber das Bier bei den alten Aegyptern hat Thurnwald aus den Werken von Erman, Wilkinson und Max Müller neue Angaben gesammelt, durch die wir auch mit dem Bierausfuhrlande des Alterthums bekannt werden. Näheres über diese interessanten Ausführungen ist in der Wochenschrift für Brauerei 1899, S. 525 enthalten.

Schliefslich sei noch auf eine übersichtliche Zusammenstellung der Verfahren und Vorschläge zur Verwerthung der Hefe, insbesondere zur Verarbeitung derselben zu Nahrungs- und Genufs- bezw. zu Futtermitteln von Heinzelmann [1]) aufmerksam gemacht.

Man kann drei Verfahren zur Verwerthung von Hefe unterscheiden:

1. Herstellung von Nährextracten aus Hefe;
2. Verarbeitung der gesammten Hefesubstanz zu einem Nahrungs- und Genufsmittel;
3. Bereitung eines Futtermittels aus Hefe.

Der Verfasser hat die verschiedenen Verfahren, welche eines der genannten Ziele anstreben, beschrieben, um so dem Interessenten die Möglichkeit zu geben, sich selbst ein Urtheil zu bilden und von den Verfahren dasjenige auszuwählen, welches ihm für seine Verhältnisse am geeignetsten erscheint. Die Zusammenstellung enthält Alles, was bis heute auf diesem Gebiete bekannt geworden ist.

3. Spiritusfabrikation.

Von der deutschen Kartoffelculturstation [2]) wurden im Jahre 1899 auf 26 in den verschiedensten Theilen Deutschlands belegenen Versuchsfeldern unter den bekannten Düngungsverhältnissen 16 neuere Kartoffelsorten auf ihren Anbauwerth im Vergleich mit den Standardsorten, der Daber'schen Kartoffel und Richter's Imperator, geprüft. Der durchschnittliche Ertrag dieser Standardsorten bezifferte sich auf 232 Doppelcentner Knollen mit 19,1 Proc. Stärke, entsprechend 44,2 Doppelcentnern Stärke pro Hektar, derjenige aller anderen Züchtungen aber auf 236 Doppelcentner Knollen mit 18,9 Proc. Stärke, oder auf 44,7 Doppelcentner Stärke für den gleichen Flächenraum. Unter den neueren Sorten zeichneten sich durch besonders hohe Knollenerträge in erster Linie aus: Cygnea mit 266 Doppelcentnern, Silesia mit 264 Doppelcentnern, Richter's Imperator mit 263 Doppelcentnern, Professor Wohltmann mit 259 Doppelcentnern und Phönix mit 258 Doppelcentnern, während Pommerania, Sirius,

---

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1899, Nr. 32, 33, 34. — [2]) Ibid. 1900, Ergänzungsheft I, S. 1—41.

Hero, Ceres und Fürst Bismarck auch noch recht befriedigende, zwischen 247 und 243 Doppelcentnern schwankende Ernten brachten. Die höchste Stärkeproduction wurde bei den drei Cimbal'schen Züchtungen, „Fürst Bismarck, Silesia und Professor Wohltmann", sodann bei dem Paulsen'schen Sirius, bei Richter's Imperator und bei Hero beobachtet; sie bewegt sich zwischen 51,3 und 47,4 Doppelcentnern pro Hektar.

Die früher an den Knollen nachgewiesenen Krankheitserreger traten im Versuchsjahre so ziemlich in demselben Grade auf als in früheren Jahren.

Versuche, die klarlegen sollten, ob eine Phosphorsäuredüngung neben der Stallmist- und Salpetergabe nützlich, überflüssig oder gar schädlich sei, führten auf den verschiedenen Versuchsfeldern und auch für die einzelnen Sorten zu sehr wechselnden, sich oft widersprechenden Resultaten und können also weder nach der einen, noch nach der anderen Richtung als entscheidend angesehen werden.

Im Branntweinbrenner Nr. 24, 1899 veröffentlicht Schwarz[1]) seine Erfahrungen über Verarbeitung von Wintergerste in der Brennerei, auf Grund deren er diese Gerstensorte als das beste Rohmaterial für Brennereimalz bezeichnet; sie liefere stets ein gesundes und ferner ein diastasereiches Malz; ein gesundes, weil sie in Folge ihrer langen Grannen beim Mälzen recht locker liege, leicht von der Luft durchzogen werde und daher einer Schimmelbildung weniger ausgesetzt sei, ein diastasereiches, weil sie als vierzeilige, kleinkörnige Gerste verhältnifsmäfsig grofse Proteïnmengen enthalte. Die mit Hülfe solchen Malzes hergestellten Maischen zeigten daher auch regelmäfsig eine aufserordentliche Dünnflüssigkeit, eine gute Verzuckerung und Vergährung und gaben durchweg 1 Proc. höhere Alkoholausbeuten als die unter Anwendung von gewöhnlichem Gerstenmalz aus den gleichen Kartoffelsorten erzielten Maischen, die von ungleich zäherer Beschaffenheit waren, nicht so vollständig verzuckerten und schleppender und mangelhafter vergohren. Schwarz glaubt in Berücksichtigung seiner in längerem, praktischem Betriebe gewonnenen, vorzüglichen Resultate einen allgemeineren Anbau und eine häufigere Benutzung der Wintergerste zu Mälzungszwecken empfehlen zu müssen.

Auch Delbrück[2]) hält eine eifrige Fortsetzung der Versuche über Verwerthbarkeit der Wintergerste zu Brennereizwecken im Interesse der Praxis für geboten, obwohl diese Gerste keineswegs, wie Schwarz annehme und wie man aus ihrer äufseren Beschaffenheit, aus ihrer Farbe, ihrem Korn

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1899, Nr. 51, S. 469. — [2]) Ibid. 1899, Nr. 51, S. 470.

und Gewicht und ihrer Dickspelzigkeit schliefsen könne, proteïnreich sei und also auch kein diastasereiches Malz zu liefern vermöge. Die von Schwarz hervorgehobenen, guten Eigenschaften des aus Wintergerste hergestellten Malzes, die auch dem Hafermalze in der Praxis ganz allgemein nachgerühmt würden, trotzdem letzteres anerkannt diastasearm sei, seien jedenfalls nicht auf seinen hohen Diastasegehalt zurückzuführen, vielmehr lasse sich die Aehnlichkeit der Wirkung beider Malzsorten vielleicht durch den Spelzenreichthum beider Getreidearten erklären.

Mit der Einführung der Maischraumsteuer war der Brenner gezwungen, zur Dickmaischung überzugehen, um den Maischraum nach Möglichkeit auszunutzen. Bei der Herstellung derartiger, sehr zuckerreicher Maischen wachsen, besonders bei Verarbeitung stärkearmer Kartoffeln, mit den auf einen bestimmten Raum einzumaischenden, gröfseren Kartoffelmengen auch die Treber und Schalen in entsprechendem Verhältnifs an und es ist ohne Weiteres verständlich, dafs durch Entfernung dieses zur Erhöhung der Spirituserträge nicht beitragenden Materials an Raum gewonnen werden mufs. — Zu denjenigen Apparaten, die eine rationelle Ausnutzung des Maischraums in diesem Sinne ermöglichen, gehören die sogenannten Entschalapparate, von denen der Praxis eine gröfsere Anzahl Seitens der Fabriken in sehr verschiedenen Constructionen zur Verfügung gestellt worden ist.

Die Vorzüge des Entschalens der Maischen, die bei Anschaffung eines Entschalers zu berücksichtigenden Gesichtspunkte und endlich die Einrichtung dieser Entschaler und ihre Leistungsfähigkeit bespricht nun Lange[1]) wie folgt:

Bei einem Maischraum von 3000 Litern werden mit Hülfe eines gut wirkenden Entschalers leicht 100 bis 150 Liter Maischraum durch Entfernung von Schalen und von Trebern gewonnen, der, mit 3 bis 4 Centnern Kartoffeln bemaischt, auf diese Weise bei einer mittleren Vergährung der Maischen einen Mehrertrag von 15 bis 20 Litern Alkohol, entsprechend einer Mehrausbeute von ca. 0,5 Proc. vom Raum, liefern kann. Diese Mehrausbeute ist allerdings nur unter gewissen Vorsichtsmafsregeln zu gewinnen. — Wie bekannt, haben die Hefenzellen nach beendeter Hauptgährung das Bestreben, sich zu Boden zu setzen und die Gährthätigkeit einzustellen, ein Bestreben, dem die in der gährenden Maische vorhandenen, durch die aufsteigende Kohlensäure emporgehobenen Schalen und Treber dadurch entgegenwirken, dafs sie der Hefe gewissermafsen als Transportmittel durch die ganze Maische dienen und die Zellen zwingen, ihre Thätigkeit an den verschiedensten

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1900, Nr. 4, S. 26; Nr. 5, S. 34; Nr. 6, S. 43

Orten zu entfalten. Fehlen diese Träger der Hefe vollständig und es wird nicht durch anderweitige, geeignete Mafsnahmen — wie durch bewegliche Gährbottichkühlung — für entsprechende Bewegung der Maischen und damit der Hefe gesorgt, so sind die Vorbedingungen für einen guten und ausreichenden Verlauf der Gährung nicht vorhanden und die in der Raumersparnifs liegenden Vortheile der Entschalung werden durch mangelhafte Vergährung völlig aufgehoben. In allen denjenigen Brennereien, die über bewegliche Gährbottichkühlung nicht verfügen, darf daher die Entfernung der Schalen und Treber nur bis zu einem gewissen Grade erfolgen, während mit jener Einrichtung versehene Betriebe in dieser Beziehung eine geringere Vorsicht anzuwenden brauchen, ohne irgend welche Nachtheile im Vergährungsgrade befürchten zu müssen.

Bei Beurtheilung der bisher eingeführten, verschiedenen Entschaler kommt für den Praktiker nicht nur deren zweckmäfsige Construction, sondern auch deren Gröfse, die sich dem vorhandenen Raum ohne kostspielige, bauliche Veränderungen leicht anpassen lassen mufs, sowie deren Leistungsfähigkeit vorzugsweise in Betracht. — Aeltere Brennereien, in denen meistens wenig Raum für Neueinrichtungen vorhanden ist, werden zu Systemen greifen müssen, die auf dem Vormaischbottich selbst aufgestellt werden, während neuere, gröfsere Betriebe mit mehr Vortheil sich leistungsfähigerer Apparate bedienen können, die neben demselben ihren Platz finden; unter allen Umständen aber sind die Entschaler derartig anzubringen, dafs ihre gründliche Reinigung sich mit Leichtigkeit vollziehen läfst.

Da die Gesammtleistungsfähigkeit der Entschaler auf der Menge und Beschaffenheit der aus einem bestimmten Quantum zu entschalender Maische innerhalb eines thunlichst kurzen Zeitraumes mit einem möglichst niedrigen Kraftaufwande entfernten Schalen und Treber beruht, so ist es selbstverständlich, dafs die verschiedenen Systeme den genannten, besonderen Anforderungen in sehr wechselndem Grade gerecht werden, und Lange hält daher eine Besprechung der einzelnen Systeme für geboten, auf welche wir hier aber nicht eingehen können.

Wie bereits erwähnt, führen die beweglichen Gährbottichkühler ein unausgesetztes Auf- und Absteigen der Hefe auch in den entschalten, gährenden Maischen und damit deren möglichst vollständige Vergährung herbei, aber diese Apparate erfüllen aufserdem noch die Aufgabe, die Temperatur zu reguliren und die in den zähen Dickmaischen sich ansammelnde, nur schwer entweichende Kohlensäure, welche ein Aufblähen und Uebersteigen der gährenden Masse im Gefolge haben würde, möglichst schnell zu beseitigen. Erst mit ihrer Hülfe gelingt es, den erforderlichen Steigraum auf

das geringste Mafs einzuschränken, die günstigsten Gährungsbedingungen einzuhalten, also die Vortheile der Dickmaischung voll und ganz auszunutzen, und sie müssen daher schon für sich allein, ganz besonders aber dann, wenn sie neben Entschalern zur Anwendung gelangen, als eine ausgezeichnete Errungenschaft zur Förderung des Brennereigewerbes bezeichnet werden, welche nach Lange[1]) in keiner Brennerei fehlen sollte.

In der Absicht, den Brennereileitern einige Fingerzeige zur Abstellung der häufigsten, bei der Hefebereitung in der Praxis vorkommenden Fehler zu geben, veröffentlicht Lange[2]) die von ihm bei Gelegenheit von Betriebsrevisionen gemachten Beobachtungen und Erfahrungen, die wir in folgenden Sätzen kurz wiedergeben:

1. Der Reinhaltung der Rohrleitungen und Gefäfse ist in der Hefekammer ganz besondere Sorgfalt zuzuwenden.
2. Der Hefe sollen in Berücksichtigung der Gesetze der natürlichen Reinzucht schon während ihrer Entwickelung nach Möglichkeit dieselben Existenzbedingungen geboten werden, die sie später in den Hauptmaischen vorfindet, und schon deshalb ist als wünschenswerthe Concentration des Hefegutes eine solche von 22 bis 24° Balling zu bezeichnen. Diese Concentration ermöglicht überdies den günstigsten Verlauf der Säurebildung, die Entstehung gröfserer Alkoholmengen, unter deren Schutz die Hefe sich reiner erhält, sowie eine rationelle Ausnutzung des steuerfreien Maischraumes der Hefengefäfse.
3. Die Verwendung der früher allgemein, heute nur noch selten hergestellten, dünneren Grünmalzhefe zur Vergährung von Dickmaischen ist aus dem Grunde unzweckmäfsig, weil ein Umschlagen und Mattwerden solcher Hefe nicht selten, bei concentrirten Hefen aber fast gar nicht vorkommt.
4. Die Abmaischung des concentrirten Hefengutes bei einer Temperatur von 49° R. ist selbst bei gutem Material als bedenklich und fehlerhaft anzusehen.

   Zur Erzielung einer reineren Gährung ist auch unter dieser günstigen Vorbedingung noch eine Endtemperatur von 52° R., bei stark schimmeligem Malze und faulen Kartoffeln sogar eine solche von 54 bis 56° R. anzuwenden.
5. Da die Entwickelung der Milchsäurebacterien zwischen 40 bis 47° R. am reinsten verläuft, so müssen diese Grenztemperaturen mit Hülfe des Dampfmaischholzes möglichst

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1899, Nr. 25, S. 224. — [2]) Ibid. 1899, Nr. 46, S. 422.

lange in dem säuernden Hefengut eingehalten werden; ein häufiges Durchschlagen desselben in den ersten Stunden des Säuerungsprocesses gleicht etwaige Temperaturunterschiede in den inneren und äufseren Hefenmaischeschichten aus, vertheilt die an der Oberfläche entstandenen Milchsäurestäbchen durch die ganze Maische und trägt wesentlich zur Beförderung der Milchsäurebildung bei; ebenso wirkt eine Aussaat von Milchsäurereinzucht oder ein Zusatz gesäuerten, aber unsterilisirten Hefengutes bei Einleitung der Säuerung.

6. Nach Beendigung der Säuerung ist das Hefengut durch längeres Anwärmen auf 60° zu sterilisiren, damit es der Hefe einen möglichst bacterienfreien Nährboden bietet, sodann sofort zu kühlen und unmittelbar nach der Kühlung anzustellen.
7. Ein längeres Stehen des abgekühlten Hefengutes vor dem Anstellen ist ein grober Fehler in der Hefenführung, weil etwa in dasselbe gelangende Bacterien sich während dieser Zeit üppig entwickeln und die Erfolge der aufgewendeten Sorgfalt völlig vereiteln können.
8. Der Zeitraum zwischen Entnahme der Mutterhefe und der Verwendung der Hefe zum Anstellen der Hauptmaische mufs gleichfalls nach Möglichkeit abgekürzt werden, um Essigbacterien nicht zur Entwickelung gelangen zu lassen.
9. Die Frage, wann die Ausbildung der Hefe so weit vorgeschritten ist, dafs sie sich am besten zum Anstellen der Hauptmaische eignet, darf nicht lediglich mittelst des Saccharometers, sondern nur unter gleichzeitiger Beachtung des ganzen Gährungsbildes beantwortet werden.

Im Verfolg der im vorigen Jahre von Wehmer[1])[2]) veröffentlichten, günstig ausgefallenen Versuche, die Milchsäuregährung durch Zusatz technisch reiner Milchsäure zu dem verzuckerten Hefegut zu ersetzen, hat Delbrück das vorgeschlagene Verfahren in zwei gröfseren, gut geleiteten Brennereien — in Marzdorf und in Gollmitz — sorgfältig prüfen lassen. Die Ueberwachung der Versuche war Lange[3]) übertragen, der über deren Verlauf wie folgt berichtet:

Die durchschnittliche Alkoholausbeute der mit technischer Milchsäure geführten Bottiche betrug bei vier- bis fünfwöchentlicher Versuchszeit in Marzdorf 12,3 Proc., in Gollmitz 11,4 Proc. vom Maischraum und übertraf diejenige der in gewöhnlicher Weise behandelten Bottiche allerdings nicht, sondern stand mit dieser auf

---

[1]) Zeitschr. f Spiritusind. 1898, Nr. 39, S. 342; Nr. 40, S. 349. — [2]) Jahrb. d. Chem. 1898, S. 374. — [3]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1899, Nr. 20, S. 175; Nr. 21, S. 186; Nr. 22, S. 196.

gleicher Höhe. — Damit ist die Möglichkeit der Anwendung technischer Milchsäure zwar erwiesen, aber da die Einführung einer Neuerung lediglich von deren Rentabilität abhängig ist, die vorgeschlagene Arbeitsweise jedoch mindestens den doppelten Kostenaufwand pro Campagne für Beschaffung der Milchsäure erfordert, so wäre es überflüssig, über den Werth des neuen Verfahrens im Vergleich mit dem alten viele Worte zu verlieren, wenn nicht doch einige wesentliche Vorzüge zu Gunsten des ersteren sich geltend machten. Diese bestehen hauptsächlich darin, dafs für den Brenner alle diejenigen Schwierigkeiten, die sich in manchen kleineren Betrieben in Form mangelhafter Einrichtungen besonders bei Beginn der Campagne einer reinen, regelmäfsigen Milchsäuregährung entgegenstellen, in Wegfall kommen, dafs er ganz nach Belieben in der Lage ist, einem starken oder schwachen Säurebedürfnifs des zu verarbeitenden Materials genügen und diejenige Säuremenge mit Hülfe weniger Versuche ermitteln zu können, die sich bei seiner Hefeführung als am vortheilhaftesten erweist, kurz darin, dafs er, unabhängig von allen äufseren Einflüssen, eine gleichmäfsige Säuerung, ein gleichmäfsigeres Arbeiten und endlich auch gleichmäfsigere und dadurch höhere Ausbeuten zu erzielen im Stande ist. Die technische Milchsäure, obgleich ihre Anwendung einen Gewinn an Zeit und Arbeit nicht gewährt, kann deshalb vorzugsweise in den gedachten Brennereien die natürliche Säuerung mit Vortheil ersetzen, während sie in musterhaft eingerichteten und geleiteten Betrieben das zur Zeit geübte Säuerungsverfahren schwerlich verdrängen wird.

Auf Grund der bei den Versuchen gemachten Erfahrungen schlägt Lange eine 24 stündige Hefeführung in folgender Weise vor:

Nach beendeter Maischung und ca. 2 stündiger Verzuckerung bei 49 bis 51° R. sind je 100 Liter des Hefegutes sofort mit 500 ccm Milchsäure zu versetzen, und weitere Versuche müssen erst entscheiden, ob dieser Zusatz während des Kühlens bei 40° R. noch zulässig ist. — Die übrigen Operationen bei der Hefebereitung sind auch bei der 24 stündigen Hefeführung unverändert beizubehalten und ebenso erleidet die Bereitung und Gährungsführung der Hauptmaische keinerlei Veränderung.

Verfasser will keineswegs die von ihm erhaltenen Resultate als allgemein gültig angesehen wissen, empfiehlt vielmehr den Praktikern, nunmehr selbständig mit Versuchen vorzugehen.

Die Thatsache, dafs in den verflossenen, kalten Wintertagen von ungewöhnlich vielen Brennereien der Antrag auf Revision des Betriebes durch einen wissenschaftlichen Beamten des Vereins gestellt wurde, weil selbst in den mit den besten Einrichtungen, also auch mit Gährbottichkühlung etc. ausgerüsteten Anlagen die Aus-

beuten nicht befriedigten, veranlafst Delbrück[1]), die zweckmäfsigsten Nachgährungstemperaturen zu erörtern; er vermuthet, dafs gerade in diesen Brennereien die Nachgährung bei sehr niedrigen Temperaturen verlaufen sein könne und dafs in diesem Umstande eine der Ursachen der niedrigeren Spirituserträge gesucht werden müsse. — Ein Sinken der Temperatur auf 18° oder gar auf 16° R. sei als ein grober Fehler zu bezeichnen, denn wie aus früher in Biesdorf durchgeführten Versuchen hervorgehe, höre die Nachgährung bei 16° bereits vollständig auf, obwohl die Angährung sich bei 14, bei 12, ja selbst bei 10° R. noch vollziehe. Offenbar habe die Temperatur bei der Angährung und bei der Nachgährung ganz verschiedene Bedeutung. Während bei der Angährung in frischer, süfser Maische der Hefe eine reichliche Menge von Zucker und von passenden Nährstoffen zur Verfügung stehe, der Diffusionsvorgang, der den Zucker in die Hefezelle bringe, lebhaft verlaufe und die Hefe selbst bei einem ihr nicht ganz zusagenden Wärmegrade eine lebhafte Thätigkeit entfalte, werde diese Thätigkeit bei der Nachgährung durch den in der Maische auf 10 Proc. angewachsenen Alkohol, durch die in Folge der mangelhaften Bewegung der gährenden Flüssigkeit sich ansammelnde Kohlensäure, durch die unmittelbar an der Hefezelle lagernden Ausscheidungsstoffe, durch die nie völlig auszuschliefsenden Spaltpilze und deren der Hefe schädlichen Erzeugnisse in ärgster Weise gehemmt. Die Diffusionsvorgänge seien träge und das noch zu verarbeitende Material bestehe fast durchweg aus Dextrin, welches vor der Vergährung erst durch die Diastase in Zucker verwandelt werden müsse. Die Wirkung der Diastase werde aber nicht nur durch den Alkohol und die Säuremengen, sondern auch vorzugsweise durch die niedrigen Temperaturen ganz bedeutend beeinträchtigt und deshalb sei seiner Ansicht nach in Rücksicht auf Hefe und Diastase eine der zulässigen, obersten Grenze für die Hefe bei Dickmaischen sich nähernde Temperatur von 22° R. bis zum Schlusse der Gährung einzuhalten.

Gleichwohl aber fordert Delbrück die Praxis zur Beantwortung folgender Fragen auf:

1. Ist diese Ansicht richtig, oder kann man ohne Nachtheile bis auf 18° R. heruntergehen, oder aber sich mit 20° R. begnügen, oder endlich 22° R. noch überschreiten?
2. Wie weit pflegt die Temperatur zu sinken, wenn bei der Hauptgährung 23° R. eingehalten wurden, und welche niedrigsten Grade sind während der kalten Tage beobachtet?
3. Welche Mittel gegen übermäfsige Abkühlung der gährenden Maischen gelten als die zweckmäfsigsten: die Heizung

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1900, Nr. 2, S. 9.

des Gährlocals mittelst eines gewöhnlichen Ofens oder mittelst einer Dampfheizung? Ist allenfalls ein Heizwassergufs ausreichend oder die Benutzung der Kühlschlange zur Anwärmung vorzuziehen?

4. Dürfte eine Veröffentlichung der bisherigen oder der eventuell durch neue Versuche zu sammelnden Erfahrungen nicht im allgemeinen Interesse liegen?

Von den Praktikern, die dieser Aufforderung Delbrück's Folge gaben, läfst Neumann[1]) die Bottiche mit 4433 Litern Maische bis zum Eintritt der abnehmenden Gährung sich höchstens auf 23,5 bis 24° R. erwärmen, stellt dann die Kühlung ein und giebt etwa 80 Liter kaltes Wasser. 15 Stunden später zeigen die Maischen 24,5 bis 25° R., erhalten einen nochmaligen Wasserzusatz und verharren während der nächsten 16 Stunden in leicht steigender und fallender Gährung, bei welcher die Temperatur auf 23° R. sinkt, die Vergährung von 23 bis 25° ursprünglicher Saccharometeranzeige bis auf 0,5 bis 0,8 bis 1° Ball. fortschreitet und die Bottiche im Durchschnitt mehrerer Monate 11,23 bis 11,39 Proc. Alkohol vom Maischraum liefern.

Sinkt in Folge zu energischer, nicht rechtzeitig genug unterbrochener Kühlung die Temperatur der Maischen bis kurz vor dem Abtreiben auf 20° R., so ist die Vergährung schon eine ungleich mangelhaftere, — eine Erscheinung, die auf Zweckmäfsigkeit höherer Nachgährungstemperaturen hindeutet und die im Einklange mit der Beobachtung steht, dafs Bottiche mit einem gröfseren Maischequantum unter gleichen Bedingungen mit kleineren Gährgefäfsen immer höhere Endtemperaturen und bessere Vergährungen aufweisen. — Versuche, die Gährung der Maischen in Bottichen mit geringerem Inhalt durch Zusatz von warmem Wasser anzuregen, lieferten negative Resultate und Verfasser hält es daher für zweckmäfsig, die Gährräume kleinerer Brennereien gleich den Hefekammern leicht anzuwärmen.

Ein zweiter, nicht genannter Brenner[2]) hat ebenfalls um 0,5° Ball. schlechtere Vergährungen beobachtet, wenn die der Nachgährung unterliegende Maische unmittelbar vor dem Abbrennen statt 21 bis 21,5° R. nur 20 bis 18° R. aufwies; er hat allerdings, wenn ein Sinken der Temperatur unter 21° R. einzutreten drohte, mit einem Zusatz von warmem Wasser die sicher zu erwartenden Nachtheile zu verhüten vermocht, redet aber dennoch einem eventuellen Anwärmen des Gährlocals mittelst Dampfheizungen das Wort, weil solche an den kältesten Stellen des Raumes angebracht werden können und sehr wenig Platz erfordern.

---

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1900, Nr. 4, S. 27. — [2]) Ibid. 1900, Nr. 5, S. 34.

Bereits im vorjährigen Berichte[1]) ist das Effront'sche Verfahren[2])[3]) zur Vergährung von Dextrinmaischen mit Hülfe von acclimatisirten Bierhefen kurz erwähnt; es ist jetzt auch in Deutschland patentirt und soll im Vergleich mit den alten Verfahren den ganz besonderen Vortheil gewähren, dafs mit einem sehr geringen Procentsatz von Malz gearbeitet werden kann; es soll ferner alle jene mit der Verwendung von gröfseren Malzmengen verknüpften Uebelstände, — als Materialverluste, Infectionen der Hauptmaischen, deren unnormale Säuerung, schlechtere Vergährung etc. —, die bei den niedrigen Temperaturen des üblichen Verzuckerungsprocesses nicht zu umgehen sind, dadurch ausschliefsen, dafs die gedämpften Materialien mit 1 bis 2 Proc. Malz bei 65 bis 70° R. verflüssigt werden, bei welchen Wärmegraden alle schädlichen Keime zu Grunde gehen. Die Herstellung der zur Vergährung derartiger Maischen erforderlichen Hefe ist in der Patentschrift ausführlich beschrieben und kann hier nicht näher besprochen werden.

Das neue, epochemachende Amyloverfahren[4]) hat nach Delbrück[5]) im letzten Jahre weitere Fortschritte gemacht; es ist besonders in einer kleinen luxemburgischen Kornbranntweinbrennerei unter Benutzung neuer Apparate zur Durchführung gelangt und soll unter diesen Bedingungen pro Kilogramm Roggenschrot 39 Literproc. Alkohol geliefert haben. Das Eigenthümliche der Neueinrichtung besteht darin, dafs sämmtliche Operationen — Dämpfen, Maischen, Kühlen und Gähren — in demselben Gefäfse verlaufen, und zwar derart, dafs zunächst das Roggenschrot im Gemenge mit minimalen Malzquantitäten unter Beihülfe eines in der Brauerei bereits verwendeten Vormaischers durch ein Einführungsrohr am Boden des eisernen Bottichs eintritt, hier von einem Dampfstrahl getroffen und vertheilt, durch ein leichtes Rührwerk in Bewegung gehalten, mittelst des einströmenden Dampfes allmählich erwärmt und schliefslich bei Siedetemperatur vollständig sterilisirt wird. Die Kühlung des gefüllten Apparates, dessen sonstige Einrichtung völlig der früher gebräuchlichen entspricht, wird durch Berieselung der äufseren Gefäfswandungen mit kaltem Wasser bewirkt und es erfolgt dann die Impfung mit dem Verzuckerungspilz Amylomyces Rouxii, — neuerdings auch wohl mit dem japanischen Reispilz, dem Pilze des Koji, — und endlich die Impfung mit einer ganz kleinen Menge Reinzuchthefe. Versuche mit dem Verfahren sind neuerdings auch in der Versuchsbrennerei des Vereins der Spiritusfabrikanten in Angriff genommen, über deren Ergebnisse später berichtet werden wird.

---

[1]) Jahrb. d. Chem. 1898, S. 374. — [2]) D. R.-P. 102631 v. 3. April 1898. — [3]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1899, Nr. 14, S. 126. — [4]) Jahrb. d. Chem. 1898, S. 375. — [5]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1899, Nr. 45, S. 411.

Von Buchner u. Rapp[1][2]) sind im letzten Jahre neue Beobachtungen bezüglich der alkoholischen Gährung ohne Hefezellen gemacht und veröffentlicht worden, die die früheren Arbeiten beider Forscher ergänzen und hier kurz wiedergegeben werden mögen:

Buchner hatte anfänglich angenommen, dafs der Zymasevorrath von 1200 g Hefe mit der Gewinnung von etwa 600 ccm Prefssaft nach seinem wiederholt beschriebenen Verfahren erschöpft sei, konnte aber neuerdings aus den abermals zerkleinerten und mit Wasser gründlich verriebenen Prefskuchen noch 130 ccm eines äufserst gährkräftigen Saftes gewinnen. Dieser Umstand bringt die Versuchsansteller zu der Ansicht, dafs nicht die ganze Menge der Zymase im Zellsaft sich in Lösung befindet, sondern ein Theil erst in Folge der Wasserzusätze beim Pressen in Lösung geht.

Die früher von Buchner beobachtete Abnahme der Gährkraft des Saftes bei dessen Filtration durch Porcellan- oder Kieselguhrfilter wurde durch neue Versuche bestätigt und als vermuthliche Ursache dieser Erscheinung die sehr bald eintretende Verstopfung der Filterporen angenommen.

Als günstigste Concentration der Rohrzuckerlösung für die Ermittelung der Gährwirkung des Prefssaftes bei einer Temperatur von 23° und bei Toluolzusatz erwies sich eine solche von 15 bis 30 Proc. Die schon wiederholt besprochene Entwickelung von Kohlensäure aus dem Glycogen des Prefssaftes ist für 20 ccm des letzteren eine so minimale, dafs sie diese Feststellung der Gährkraft nach keiner Richtung zu beeinflussen vermag.

Buchner hatte ferner gelegentlich der Prüfung des Verhaltens von Trauben- und Fruchtzucker gegen Prefssaft feststellen können, dafs beide Zuckerarten mit gleicher Schnelligkeit vergohren werden. Diese Beobachtung stand im Widerspruche mit den Angaben verschiedener Autoren, nach welchen Glucose durch lebende Hefe schneller als Fruchtzucker zerlegt werden sollte. Neuere Versuche beider Forscher haben nun einwandfrei dargethan, dafs Münchener Bierhefe aus beiden Zuckerarten unter gleichen Bedingungen die gleichen Kohlensäuremengen entwickelt und dafs daher in Bezug auf Glucose und Fructose eine verschiedene Wirkung des Prefssaftes und der lebenden Hefe nicht besteht.

Aus den letzten Versuchen über die unregelmäfsige Wirkung des Arsenitzusatzes schliefsen endlich die Verfasser, dafs die Erhaltung der Gährwirkung des Saftes von dem quantitativen Verhältnifs der Prefssaftstoffe zum Arsenit abhängig sei und dafs die Eiweifs-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, Heft 12. — [2]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1899, Nr. 35, S. 318.

körper des Saftes, ebenso wie der Zucker, der Zymase als Schutz gegen die schädlichen Wirkungen des Arsenits dienen.

Die der Rectification des Rohspiritus oder auch der direct aus der Maische entwickelten Spiritusdämpfe dienenden Apparate haben in neuester Zeit ganz bedeutende Verbesserungen erfahren und eine Anzahl dieser Apparate ist daher in den Fachblättern bezüglich ihrer Construction, ihrer Leistungsfähigkeit und ihrer Vorzüge ausführlich besprochen. Hierher gehören der Dephlegmator von Verchow [1]) in Tütz, der Dephlegmator von Rudolph Dähne [2]) in Frankfurt a. O., der Feinspritautomat von Ilges [3]) in Bayenthal und der Apparat zur continuirlichen Rectification des Rohspiritus von Max Strauch [4]) in Neiſse. Wir können an dieser Stelle auf die betreffenden Beschreibungen und Besprechungen nicht eingehen, sondern müssen uns darauf beschränken, auf diese aufmerksam zu machen.

In Folge des im vorigen Jahre Seitens des Vereins der Spiritusfabrikanten an den Reichskanzler gerichteten Gesuches um Zulassung des Benzols [5]) zur Denaturirung von Alkohol ist dessen Anwendung im Gemenge mit Holzgeist und Pyridin zunächst versuchsweise für die Bezirke der Provinzial-Steuerdirectionen Berlin, Breslau und Magdeburg genehmigt worden. Auf speciellen Antrag darf man also in diesen Bezirken Branntwein derart denaturiren, daſs man 100 Litern reinen Alkohols eine Mischung von 2 Litern Benzol und $1^1/_2$ Litern Holzgeistpyridin hinzufügt. Der so denaturirte Spiritus, der unter der Bezeichnung Benzol-Spiritus in den Handel kommen wird, ist für Spiritusglühlampen und voraussichtlich für die meisten technischen Zwecke ohne Weiteres brauchbar, eignet sich aber zur Verwendung in den Kochapparaten bisheriger Construction wegen eintretender Ruſsbildung nicht. Die Centrale für Spiritusverwerthung hat bereits umfangreiche Versuche mit diesem Benzolspiritus eingeleitet, die hoffentlich zu einem befriedigenden Resultate führen werden.

Die technische Abtheilung dieser Centrale hat ferner während der kurzen Zeit ihres Bestehens mit groſser Energie die Beleuchtung der Städte mittelst Spiritusglühlichts zu fördern versucht, und zwar dadurch, daſs sie den noch mit Petroleumbeleuchtung versehenen, etwa 286 Städten Deutschlands eine beliebige Anzahl von Lampen, sowie den erforderlichen Brennspiritus für die Dauer von drei Monaten kostenfrei zu Versuchen zur Verfügung stellte. Dieses Anerbieten haben nach dem vorliegenden Berichte [6]) 168 städtische Verwaltungen angenommen und ca. 500 Lampen aufgestellt. Die

---

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1899, Nr. 23, S. 204. — [2]) Ibid. 1899, Nr. 27, S. 239. — [3]) Ibid. 1899, Nr. 29, S. 257. — [4]) Ibid. 1899, Nr. 43, S. 393. — [5]) Ibid. 1899, Nr. 34, S. 308. — [6]) Ibid. 1899, Nr. 47, S. 429; Nr. 48, S. 441.

Stadt Magdeburg hat aufserdem 104, Breslau 60, Uelzen eine beträchtliche Anzahl, die Verwaltung der königlichen Gärten in Sanssouci und des Neuen Palais etwa 200 Spiritusglühlampen im Betriebe. Den nöthigen Alkohol beziehen Magdeburg und Uelzen neun Jahre hindurch zu bestimmtem, sehr ermäfsigtem Preise von der Centrale, Breslau denselben von einem Gesellschafter.

Die Gesammtzahl der in Deutschland im Eisenbahnwesen in Benutzung befindlichen Lampen beläuft sich auf etwa 8000 Stück und der Verbrauch der bayerischen Staatsbahnen an Brennspiritus beträgt gegenwärtig 250000, derjenige der preufsischen Staatsbahnen zur Zeit 500000 Liter im Jahre.

Durch die bedeutenden Ermäfsigungen der Grofshandelspreise seitens der Centrale wird wahrscheinlich der Brennspiritus schon jetzt concurrenzfähig mit dem Benzin und Petroleum auch beim Betriebe von Motoren und Automobilen werden und es ist zu hoffen, dafs der erwähnte Benzolspiritus im Gemische mit noch gröfseren Benzolmengen zu einem Preise verkauft werden kann, der seine Verwendung für diesen Zweck in grofsem Mafsstabe sichert.

Der Gesammtbedarf an denaturirtem Spiritus, der sich im letzten Jahre bereits auf über 100 Millionen Liter bezifferte, wird daher voraussichtlich schon im nächsten Jahre derartig wachsen, dafs die Spiritusindustrie in der Lage sein wird, ihre Production erheblich zu verstärken.

4. Essigfabrikation.

Die wissenschaftlichen und technischen Arbeiten, die im Jahre 1899 in der Versuchsanstalt des Verbandes deutscher Essigfabrikanten unter der Leitung Rothenbach's ausgeführt wurden, stellen in Verbindung mit anderweitigen Forschungen ohne Frage die neuesten Fortschritte auf dem Gebiete der Essigindustrie dar und wir werden daher über jene Arbeiten kurz referiren.

Umfangreiche Untersuchungen hat Hoyer[1]) unter dem Titel „Beiträge zur Kenntnifs der Essigbacterien“ veröffentlicht. Verfasser giebt zunächst in dem allgemeinen Theile seiner Abhandlung eine Beschreibung der Formen und Varietäten der Essigbacterien, bespricht die Erscheinungen und die Umstände, die das Leben dieser Bacterien kennzeichnen und es geradezu bedingen, und behandelt dann im speciellen Theile die Umbildungen von be-

[1]) Die deutsche Essigindustrie 1899, Nr. 1, S. 1; Nr. 2, S. 10; Nr. 3, S. 20; Nr. 5, S. 33; Nr. 6, S. 42; Nr. 8, S. 57; Nr. 10, S. 73; Nr. 12, S. 89; Nr. 13, S. 98; Nr. 14, S. 105; Nr. 16, S. 121; Nr. 20, S. 153; Nr. 21, S. 162; Nr. 22, S. 171; Nr. 23, S. 178; Nr. 24, S. 187; Nr. 25, S. 194.

stimmten, organischen Stoffen, welche als Lebensäufserungen der Essigbacterien aufgefafst werden können, ohne dafs sie darum nothwendigerweise an deren Wachsthum und Vermehrung geknüpft sind.

Die interessanten Resultate seiner Forschungen fafst Hoyer in folgenden Sätzen zusammen, die wir hier unverkürzt wiedergeben:

Bacterium aceti und Bact. xylinum unterscheiden sich von Bact. rancens und Bact. pasteurianum durch das Vermögen, Rohrzucker zu invertiren.

Aepfelsäure, Citronensäure und Salzsäure rufen bei den Essigbacterien eingehende Veränderungen hervor.

Phloxin färbt lebende Essigbacterien.

Essigbacterien können getrocknet werden, ohne zu sterben.

Kaliumsalze sind bei gleicher, molekularer Concentration giftiger als die entsprechenden Natriumsalze.

Die Essigbacterien können ohne Zutritt von Luft am Leben bleiben und reduciren dann Indigoblau, Methylenblau und Lackmus.

Das Wachsthum der Essigbacterien ist stets gepaart mit Kohlensäure-Entwickelung.

Die Nahrung der Essigbacterien kann eingetheilt werden in genetische Nahrung, welche Wachsthum und Zellenspaltung bedingt, und zymotische Nahrung, die nicht nothwendig mit Wachsthum verbunden ist.

Die zur genetischen Nahrung erforderlichen Elemente sind: Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kalium, Magnesium, Phosphor.

Der Stickstoff kann von Pepton, Asparagin, Nitraten oder Ammoniumsalzen entnommen werden, der Kohlenstoff von Essigsäure, Natriumacetat, Natriumlactat und bei Bact. aceti und Bact. xylinum auch von Rohrzucker. Die Art der Kohlenstoffnahrung entscheidet über die Brauchbarkeit von bestimmten Stickstoffquellen und umgekehrt.

Aufser den früher schon bekannten Stoffen können zur zymotischen Nahrung dienen: Milchsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Gluconsäure, Calciumlactat, Calciumacetat und Calciumpropionat.

Weinsteinsäure wird von den Essigbacterien nicht angegriffen.

Das durchschnittliche Rendement an Essigsäure bei Oxydation von Aethylalkohol beträgt bei den hautbildenden Bieressigbacterien 77 Proc., bei den untergetaucht lebenden 85 Proc.

Die Quantitäten Alkohol und Essigsäure, welche das Wachsthum zulassen, haben keinen Einflufs auf die Versäuerungsfunction. Alkohol hat unter 4 Proc. keinen Einflufs auf das Wachsthum und wirkt über 4 Proc. verzögernd, indem bei einem Gehalt von ungefähr 4 Proc. kein Wachsthum mehr möglich ist.

Essigsäure wirkt bei jedweder Concentration hemmend auf das Wachsthum.

Die Quantität eines Stoffes, welche die Versäuerung aufhebt, hemmt immer das Wachsthum, aber nicht umgekehrt.

Die Essigbacterien sind in hohem Maſse unempfindlich für osmotische Druckveränderungen.

Rothenbach [1]) und seine Mitarbeiter studirten das Verhalten von zwei verschiedenen Bacterienrassen unter gleichen Ernährungs- und Züchtungsbedingungen in der Weise, daſs sie bei Inbetriebsetzung von zwei Gruppen Essigbildnern zwei Einsäuerungsessige von ungleicher Stärke, und zwar mit einem Gehalt von 10, bezw. $8^1/_2$ Proc. Säurehydrat benutzten. Die Versuche, die ca. neun Monate hindurch fortgesetzt wurden, ergaben bei den mit dem höchstprocentigen Essig eingesäuerten Apparaten eine ungleich bessere Ausbeute als bei denjenigen, die mit $8^1/_2$ proc. Essig eingesäuert worden waren. Der Unterschied betrug zu Gunsten der ersteren Reihe im Jahresdurchschnitt 0,75 bis 1,00 Proc. Säure, bezifferte sich nach 9 monatlichem Betriebe täglich noch auf 0,5 Proc. und nach 13 monatlicher Versuchsdauer noch immer auf einige Zehntel bis 0,5 Proc. Säure. Möglicherweise hatten die Bacterien der Gruppe II sich während dieses Zeitraums derartig acclimatisirt, daſs sie im Säuerungsvermögen denjenigen der Gruppe I sich näherten, vielleicht hatte aber auch kürzere Zeit vor Schluſs des Versuches eine Mischung beider Rassen in den verschiedenen Bildnern stattgefunden.

Aus diesen Ergebnissen läſst sich für die Praxis die wichtige Schluſsfolgerung ableiten, daſs zur Einsäuerung nur hochprocentige Essige mit kräftigen Bacterienrassen verwendet werden dürfen.

Weitere Versuche Rothenbach's [2]) mit drei verschiedenen, an Bier als Nährmittel gewöhnten Essigpilzrassen, darunter eine Reinzuchtessigbacterie, beweisen, daſs deren Acclimatisirung an Nährsalze und Stärkesyrup mit Leichtigkeit und ohne Verschlechterung der Ausbeuten an Essig durchführbar ist. Rothenbach stellte ferner bei der Prüfung verschiedener Nährlösungen der Essigpilze die Schädlichkeit der Chloride und Salze anderer Säuren, besonders der Rhodanverbindungen, für die Entwickelung der Bacterien und den Verlauf der Essiggährung fest, konnte aber im Uebrigen seine früheren Beobachtungen, die mit denjenigen Hoyer's und Henneberg's sich decken, aufs Neue bestätigen.

Seine Bestrebungen, rein gezüchtete, hautbildende Weinessigpilze im Groſsbetriebe in Schnellessigbacterien umzuwandeln, waren

[1]) Die deutsche Essigindustrie 1899, Nr. 30, S. 233. — [2]) Ibid. 1900, Nr. 2, S. 10.

von Erfolg begleitet, indessen gelang die andauernde Erzeugung aalfreien Essigs auf diesem Wege nicht; dagegen liefs sich die Aalinfection der Schnellessigapparate durch Anwendung von Nährsalzen, welche keine organischen Stickstoffverbindungen enthalten, an Stelle von Wein oder Bier bis zu einem gewissen Grade eindämmen.

In einer gröfseren Abhandlung, betitelt „Biologie der Essigaale“, bringt Henneberg [1]) eine erschöpfende Zusammenstellung der einschlägigen Literatur, erörtert die günstigsten Lebensbedingungen dieser Thierchen, sowie die Ursachen ihres Absterbens, bespricht ihre Fortpflanzung, ihre Gestalt und ihren inneren Bau und giebt zur Erläuterung eine Reihe von guten Abbildungen.

Parow's [2]) Untersuchungen über die Temperaturverhältnisse in den Essigbildnern, die Tag und Nacht unausgesetzt fortgeführt wurden, lieferten mit denjenigen Rothenbach's übereinstimmende Resultate.

---

[1]) Die deutsche Essigindustrie 1899, Nr. 45, S. 353; Nr. 46, S. 361; Nr. 47, S. 369; Nr. 48, S. 377; Nr. 49, S. 386; Nr. 50, S. 395; Nr. 51, S. 402; Nr. 52, S. 410; ibid. 1900, Nr. 1, S. 3; Nr. 2, S. 10; Nr. 3, S. 19; Nr. 4, S. 25; Nr. 5, S. 33. — [2]) Ibid. 1899, Nr. 51, S. 404; ibid. 1900, Nr. 5, S. 34.

Technologie der Fette und Erdöle.

Von

J. Lewkowitsch.

A. Fette und Wachsarten.

Literatur. Eine neue Zeitschrift, die „Revue über Fett- und Oelindustrie", erscheint in russischer Sprache. Es ist beabsichtigt, kurze Referate als Beilage in deutscher Sprache zu geben, da es sonst kaum zu erwarten wäre, daſs die Zeitschrift auſserhalb Ruſslands einen ansehnlichen Leserkreis finden könnte. Der Redacteur ist Ingenieur J. Sabitzky.

Allgemeines.

Die im Vorjahre[1]) erwähnten Versuche Lewkowitsch's, welche ferneren experimentellen Beweis für die Richtigkeit der Geitel'schen Verseifungstheorie erbrachten, sind ausführlich in 11 Tabellen niedergelegt worden[2]). Diese Feststellung führt uns einen wichtigen Schritt weiter in der Erklärung der Rancidität. Wie bereits an dieser Stelle[3]) aus einander gesetzt, würde in erster Linie Hydrolyse der Fette durch die Feuchtigkeit der Luft eintreten, also freie Fettsäuren gebildet werden, die dann weiterhin unter dem Einflusse des Lichtes und der Luft verändert werden unter Bildung von Oxydationsproducten und flüchtigen Verbindungen, die auf unsere Geruchs- und Geschmacksnerven einwirken. Daſs diese spontane Verseifung bei Gegenwart von hydrolytisch wirkenden Fermenten oder fermentartigen Substanzen rasch fortschreitet, ist bekannt (Talgrohkern, Palmöl, Olivenmarköl). E. Dieterich[4]) hat dies neuerdings wieder an rohem, unausgeschmolzenem Schweinefett und Talg gezeigt. Der von ihm gebrachte Nachweis, daſs Wassergehalt die Bildung freier Säure begünstigt, steht in gutem

[1]) Dieses Jahrb. 8, 390. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 1900, S. 89. — [3]) Dieses Jahrb. 7, 368. — [4]) Chem. Rev. 1899, S. 168, 181.

Einklange mit dem oben Gesagten. Und der sichere Nachweis, dafs die Fettsäuren eine Veränderung erleiden und dafs neben flüchtigen Fettsäuren auch nichtflüchtige, oxydirte (Acetylzahlen liefernde) Producte entstehen, ist von Lewkowitsch[1]) erbracht worden (siehe weiter unten).

Im Anschlusse hieran sei noch ein Beitrag zu der strittigen Frage, ob Mikroorganismen Fette zersetzen, erwähnt. Bechhold[2]) zeigte bei der Untersuchung des Abwasserschlammes der Stadt Frankfurt a. M., dafs die Mikroorganismen Fett, sowie Fettsäuren in verhältnifsmäfsig kurzer Zeit aufzuzehren, d. h. zu Kohlensäure zu verbrennen, im Stande sind.

Das verseifende Agens im Twitchell'schen Verseifungsprocesse[3]) ist von dem Erfinder näher charakterisirt worden[4]) als Benzolstearosulfonsäure, $C_6H_4(SO_3H)(C_{18}H_{35}O_2)$. Das weitere Studium dieses Processes wird wohl auch ein Streiflicht werfen auf die Verseifung mittelst concentrirter Schwefelsäure und werthvolles Material zur Erklärung des chemischen Vorganges beibringen.

Die Ansichten Krafft's und seiner Mitarbeiter[5]), dafs die Seifen in wässeriger Lösung unter gewissen Bedingungen das Verhalten von Colloiden zeigen, sind von Kahlenberg u. Schreiner[6]) einer Kritik unterzogen worden. Sie wiederholten die Versuche Krafft's und zeigen, dafs man es nicht mit einem normalen Sieden zu thun hat und dafs es daher verfehlt sei, das Molekulargewicht der Seifen aus dem Siedepunkte der concentrirten Seifenlösungen zu bestimmen. Die Seifenlösungen sind gute Leiter der Elektricität, während Colloide sehr schlecht leiten; sie müssen daher — zufolge der Theorie der elektrolytischen Dissociation — in wässeriger Lösung in Ionen zerfallen, und zwar in verstärktem Mafse mit der Zunahme der Verdünnung. Dies wird auch experimentell nachgewiesen und die Krafft'sche Ansicht als unhaltbar hingestellt. Diese Kritik berührt jedoch nicht die Richtigkeit des von Krafft gelieferten Beweises, dafs die bisher weit verbreitete Rotondi'sche Ansicht[7]) falsch sei. In der That, es wurde auch auf physikalischem Wege gezeigt, dafs basische Salze in der Lösung nicht existiren. Ferner deuten zwei Versuche — Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung — darauf hin, dafs Natriumoleat in wässeriger Lösung als Doppelmolekül existirt.

In einer Erwiderung weist Krafft[8]) die vorstehenden Einwände als belanglos ab und hält auf Grund neuer Versuche auf-

---

[1]) Analyst 1899, S. 319; vgl. auch Lewkowitsch, Notes on Cacao-Butter, Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, S. 556. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 854. — [3]) Dieses Jahrb. 8, 407. — [4]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1900, S. 22. — [5]) Dieses Jahrb. 5, 401; ibid. 6, 373. — [6]) Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 554 (1898). — [7]) Dieses Jahrb. 4, 462. — [8]) Ber. d. d. chem. Ges. 1899, S. 1584.

recht, daſs seine Methode einwandsfrei sei, da die beobachteten Siedepunktserhöhungen, wenn man sie nicht als vernachlässigenswerth ansehen will, jedenfalls weit hinter den zu erwartenden zurückbleiben. Er sucht seine Ansicht ferner dadurch zu stützen, daſs er in die siedenden Seifenlösungen gewogene Mengen von Kochsalz oder Bromkalium einwirft, worauf sofort die theoretisch berechenbare Erhöhung eintritt. Das Sieden seiner wässerigen Seifenlösungen müsse er daher als ein normales ansehen. Die Bestimmung der Siedepunktserhöhung in absolutem Alkohol führt zu den normalen Molekulargewichten in recht guter Annäherung.

Systematik. — Neue Fette. — Bestandtheile der Fette und Wachsarten.

Scheij[1]) hat auf synthetischem Wege — durch Erhitzen von Glycerin mit einem Ueberschusse der entsprechenden Säuren — die Triglyceride Butyrin, Caproin, Caprylin, Caprin, Laurin, Myristin, Palmitin und Stearin dargestellt (von denen die in Sperrschrift gedruckten Glyceride zum ersten Male beschrieben worden sind) und deren specifische Gewichte und Refractionsconstanten bestimmt. Die Reinheit der Verbindungen beweist Scheij mittelst der Elementaranalyse. Es ist jedoch zu bedauern, daſs sich der Autor damit beruhigt hat, während doch die in der Fettanalyse üblichen Methoden — wie die Feststellung der Verseifungszahl bei Abwesenheit einer Säurezahl — gröſsere Sicherheit gebracht hätten.

Die an der Existenz von gemischten Glyceriden gehegten Zweifel[2]) müssen als beseitigt angesehen werden, nachdem Henriques u. Künne[3]) nochmals die Individualität des von Heise beschriebenen Oleodistearins bewiesen haben. Heise[4]) hat darauf von Neuem gezeigt, daſs das Oleodistearin zwei Schmelzpunkte besitzt und daſs die gegentheiligen Bemerkungen der vorgenannten Chemiker auf Nichtbeachtung kleiner Kunstgriffe beruhen. Der vom Berichterstatter auf den Schmelzpunkt der Fettsäuren gegründete Einwand ist auch gegenstandslos, da Heise ausdrücklich constatirte (was leider vom Berichterstatter übersehen worden war), daſs Palmitinsäure im Mkányifette nicht vorkommt, abweichend von den technischen Stearinen. In der That schmolz ein (in des Berichterstatters Laboratorium hergestelltes) Gemisch von 2 Thln. Stearinsäure und 1 Thl. Oelsäure bei 62,5 bis 63,5° C. — Erwähnenswerth ist, daſs Henriques u. Künne bei dieser Gelegenheit das Chlorjodadditionsproduct (mittelst der Hübl'schen Jodlösung) dargestellt haben. Durch Erhitzen mit organischen Basen wurde daraus

[1]) Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas 1899 (18), S. 169. — [2]) Dieses Jahrb. 6, 374. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 1899, S. 387. — [4]) Chem. Rev. 1899, S. 91.

das Oleodistearin regenerirt. Mittelst der Elaïdinreaction wurde auch Elaïdodistearin präparirt.

Die folgenden neuen Fette sind im Laufe des Berichtsjahres beschrieben worden; Cedernnufsöl[1]), welches durch seine höhere Jodzahl von den verwandten Fichtensamenölen abweicht; Birkensamenöl[2]), Quittensamenöl[3]), — in welchem eine Hydroxysäure vorkommt, deren Dibromid bei 108° C. schmilzt, also von Ricinolsäure verschieden ist, — und Tropaeolumöl[4]), aus welchem sich beim Stehen fast reines Trierucin als festes Glycerid abscheidet.

Das von Thoms unter dem Namen Telfairia-Oel beschriebene Fett der Samen von Telfairia pedata hat bereits in der Literatur einen Platz als Koëme-Oel gefunden. Es ist wünschenswerth, den alten Namen beizubehalten.

Im Hinblick auf die grofse Wahrscheinlichkeit, dafs wir in dem Nachweise von Phytosterin ein Mittel besitzen, pflanzliche Fette und Oele von den thierischen unterscheiden zu können[5]), war es von Wichtigkeit, zu untersuchen, ob das Phytosterin etwa beim Verfüttern von pflanzlichen Nahrungsmitteln (z. B. Erbsen, Baumwollensamenkuchen) in das thierische Fett übergehe. Durch Versuche an Hunden und Schweinen hat C. Virchow[6]) den Beweis erbracht, dafs das Phytosterin nicht in das Körperfett wandert.

Ob die im vorjährigen Berichte abgeleitete Regel[7]) durch den Nachweis von Cholesterin in Rübenproducten, seitens v. Lippmann's[8]), schon eine Einschränkung zu erfahren hat, mufs vorläufig dahingestellt bleiben. Auch das angebliche Vorkommen von Paracholesterin in Weizenöl (Frankforter u. Harding[9]) mufs zur Vorsicht mahnen.

Analytische Untersuchungsmethoden.

Als Nachtrag zu den ausführlichen Bemerkungen des vorjährigen Berichtes über die Jodzahl sei auf eine Discussion Wijs's[10]) u. Lewkowitsch's[11]) verwiesen, in der einige Details besprochen werden.

In einer durch umfangreiches Zahlenmaterial illustrirten Abhandlung erörtert Lewkowitsch[12]) die Bedeutung der Acetylzahl in der Fettanalyse. In der ersten Tabelle wird an der Hand einer beträchtlichen Anzahl von Fetten und Oelen gezeigt, dafs die Acetylzahl ein und derselben Fettart nicht constant ist. Aus der

[1]) Kryloff, Chem. Centralbl. 1899, 1, 592. — [2]) Lidoff, Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 132. — [3]) Herrmann, Arch. d. Pharm. 237, 358 (1899). — [4]) Gadamer, Ibid. 237, 471 (1899). — [5]) Dieses Jahrb. 8, 394. — [6]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genufsm. 1899, S. 559. — [7]) Dieses Jahrb. 8, 394. — [8]) Ber. d. d. chem. Ges. 1899, S. 1210. — [9]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1899, S. 758. — [10]) Analyst 1900, S. 31. — [11]) Ibid. 1900, S. 33. — [12]) Ibid. 1899, S. 319.

Thatsache, dafs Ricinusöl, welches vorwiegend aus dem Glyceride der Hydroxyoleïnsäure — Ricinolsäure — besteht, eine Acetylzahl gab, die nahe bei der theoretischen Acetylzahl des Triricinoleïns liegt, hatte man gefolgert, dafs die Acetylzahl ein Mafs von Hydroxysäuren sei. Eine Anzahl von Acetylzahlen (zum Theil nach falscher Methode bestimmt) waren denn auch in der Literatur verzeichnet, aus denen man auf die Gegenwart von Hydroxysäuren in vielen Fetten und Oelen schlofs. Dies ist nunmehr nicht zulässig. Allerdings werden Hydroxysäuren durch die Acetylzahl gemessen, doch zeigt dieselbe aufser diesen Säuren auch andere Substanzgruppen an; so zunächst freie Alkohole, deren Menge in den Wachsarten eine beträchtliche Höhe erreichen kann. (Die Acetylzahlen der am besten bekannten Wachsarten sind bestimmt worden und finden sich in einer Tabelle zusammengestellt.) Die sogenannten „geblasenen Oele" liefern bekanntlich hohe Acetylzahlen, doch die daraus früher gezogene Schlufsfolgerung, dafs durch Oxydation Hydroxysäuren gebildet werden, beruhte nur auf Vermuthungen. Falls die durch das Blasen gebildeten Oxydationsproducte wirklich Hydroxysäuren waren, mufsten die Acetylzahlen ein Mafs derselben liefern und es sollten die daraus zu berechnenden Mengen übereinstimmen mit den nach Fahrion's[1]) Methode ermittelten „Oxysäuren" —, für welche Lewkowitsch[2]) den Namen „Oxydirte Säuren" vorgeschlagen hatte, zum Unterschiede von wahren Hydroxysäuren, die, wie z. B. Ricinolsäure, nicht in Petroläther unlöslich sind. Nur in dem Falle von käuflichem „geblasenem" Rüböle und Cottonöle fielen die einerseits aus der Acetylzahl berechneten und andererseits mittelst Petroläther bestimmten Mengen „oxydirter Säuren" fast zusammen und hier bildete die Acetylzahl ein Mafs der „oxydirten Fettsäuren". In einer Reihe anderer im Laboratorium durch Blasen präparirter Fette und auch Fettsäuren berechneten sich jedoch aus der Acetylzahl viel höhere Werthe, als Fahrion's Methode anzeigte. Fernere Versuche müssen entscheiden, ob petrolätherlösliche Hydroxysäuren vorliegen oder vielleicht eine neue Klasse von Fettsäuren (etwa mit innerer ketonartiger Bindung), für die vorläufig der Name „unbekannte Säuren" vorgeschlagen wird und deren Gegenwart durch die Acetylzahl angezeigt wird. Diese Verhältnisse sind sehr verwickelter Natur und bedürfen fernerer experimenteller Aufklärung, besonders im Hinblick auf einige vorläufig noch vereinzelte und mit einander nicht harmonirende Beobachtungen.

Fernerhin werden Acetylzahlen gefunden werden müssen, wenn in Folge von spontaner Hydrolyse Diglyceride und Monoglyceride

---

[1]) Dieses Jahrb. 2, 414. — [2]) Chem. Analys. of Oils etc. I. Ed., 1895, p. 157, 606; II. Ed., 1898, p. 204, 738.

gebildet werden; in der That wurde dies an einigen Fetten nachgewiesen. Es ist daher ersichtlich, weshalb die Acetylzahlen der Fette und Oele schwanken müssen. Die dadurch bedingte Acetylaufnahme kann allerdings beseitigt werden, wenn man die Fettsäuren präparirt und untersucht; es treten aber auch hierbei Complicationen ein, die noch der Aufklärung bedürfen. Doch ist es jetzt schon wahrscheinlich, dafs die Acetylzahl auch als ein Mafs der Rancidität wird herangezogen werden können.

Obwohl die Versuche noch des weiteren Ausbaues bedürfen, ehe Klarheit in die dargelegten Verhältnisse gebracht werden kann, so geht doch schon jetzt mit Bestimmtheit daraus hervor, dafs die Acetylzahl, die durch eine so grofse Anzahl von Substanzklassen bedingt wird, nicht als Constante aufgefafst werden kann, sondern vielmehr als eine Variable, ähnlich wie die Säurezahl, angesprochen werden mufs.

Die von Twitchell[1]) für die Trennung der Oelsäure (und weniger gesättigten Säuren) von festen Säuren beschriebene Methode, sowie Farnsteiner's[2]) Verfahren, Oelsäure von den weniger gesättigten Fettsäuren zu trennen, haben bei einer Prüfung seitens Lewkowitsch's[3]) sich als quantitativ unbrauchbar erwiesen. Die letztere Methode schien, wie im Vorjahre[2]) aus einander gesetzt wurde, Aussicht zu eröffnen für ein Vordringen in die Erforschung der quantitativen Zusammensetzung der Oele — ein bis jetzt noch brach liegendes Feld. Mufs doch gerade die systematische Erforschung der einzelnen Bestandtheile der Fette und Oele nach Mafs und Zahl als eine der nächstliegenden Aufgaben auf unserem Gebiete betrachtet werden! Hierzu reichen die uns bekannten Methoden nicht aus.

Dies wird deutlich illustrirt durch eine sehr lange Publication Browne's[4]), deren ehrgeiziges Ziel ist, die Zusammensetzung der Butter genau zu ermitteln, die sich aber in den Methoden nicht über das Schablonenhafte erhebt und daher zum Spielen mit Zahlen greift, wobei das erlaubte Mafs weit überschritten wird. Die angegebene procentualische Zusammensetzung beruht daher zum grofsen Theil auf gegenwärtig unbeweisbaren Annahmen und der Leser mufs auf Schritt und Tritt auf der Hut gegen dieselben sein.

Auch der Versuch Ulzer's[5]), tiefer in die Zusammensetzung des Cocosfettes einzudringen, beweist deutlich, dafs wir neuer Methoden nicht entrathen können, die, der Natur der Sache nach, quantitativer Natur sein müssen.

Einen Fortschritt in dieser Hinsicht bedeuten Bull's[6]) Arbeiten,

[1]) Dieses Jahrb. 7, 374. — [2]) Ibid. 8, 400. — [3]) Analyst 1900, S. 64. — [4]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1899, S. 612, 807, 975. — [5]) Chem. Rev. 1899, S. 204. — [6]) Chem.-Ztg. 1899, S. 996, 1043.

der die Ermittelung der Zusammensetzung derjenigen Oele, die unter der Bezeichnung „Thrane“ zusammengefasst werden, sich zur Aufgabe gemacht hat. Die Fettsäuren werden vermittelst der verschiedenen Löslichkeit ihrer Kalium- und Natriumsalze in Alkohol und Aether in einzelne Fractionen zerlegt, und Bull gelangt so zu Fettsäuren, deren hohe Jodzahlen (322 und 347) auf Säuren der Reihe $C_nH_{2n-8}O_2$ (Säuren $C_{20}H_{32}O_2$ und $C_{24}H_{40}O_2$ im Heringsöl) hinweisen. Säuren der Reihe $C_nH_{2n-10}O_2$ sind nicht mit Sicherheit gefafst worden.

Mittelst einer auf obigem Princip basirten Methode — die bis auf die allerkleinlichsten Einzelheiten beschrieben wird — hat Bull eine grofse Zahl von „Thranen“ untersucht und stark ungesättigte Säuren mittelst der Jodzahl nachgewiesen. Als willkommene Ergänzung dient der Nachweis, dafs Leinöl, Olivenöl und Rapsöl auch nach dieser Methode Fettsäuren liefern, deren Jodzahl unsere bisherigen Kenntnisse über die Zusammensetzung dieser Oele bestätigen. Interessant ist auch die Angabe, dafs Erucasäure in allen „Thranen“ — mit Ausnahme des Leberthrans — gefunden wurde.

Auf einige Arbeiten, die die Trennung der flüchtigen Fettsäuren von einander zum Zwecke haben [Haberland[1]), Chapman[2]), Holzmann[3])], kann nur verwiesen werden. Ein Versuch Browne's (in seiner oben angeführten Arbeit über Butter), diese Fettsäuren durch fractionirtes Waschen mit Wasser bei 5, 30, 65 und 95° zu trennen, verdient Beachtung und weitere Ausarbeitung, als ihm bisher zu Theil geworden ist.

Die Literatur über Farbenreactionen droht schwer zu bewältigende Dimensionen anzunehmen. Von einem Fortschritte ist jedoch nicht zu berichten, aufser der Thatsache, dafs die Brauchbarkeit der Halphen'schen[4]) Reaction zur Entdeckung geringer Beimengungen von Baumwollsamenöl Bestätigung findet.

Technische Producte.

An Studien über einzelne Oele und Fette, die zur Berichtigung von irrthümlichen Angaben oder zur Erweiterung unserer Kenntnifs derselben führen, hat es nicht gefehlt. Die Einzelheiten gehören jedoch nicht an diese Stelle und es kann daher nur auf dieselben verwiesen werden[5]).

Die Fabrikation von Butter erfreut sich unliebsamer Aufmerksamkeit seitens der Technik. „Renovirte“ Butter ist schon

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1899, S. 217. — [2]) Analyst 1899, S. 114. — [3]) Chem. Centralbl. 1898, 2, 757. — [4]) Dieses Jahrb. 8, 403. — [5]) Wijs, Chem. Rev. 1899, S. 29 (Leinöl). Archbutt, Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, S. 346 (Maisöl). Lewkowitsch, Ibid. 1899, S. 556 (Cacaobutter). Wijs, Zeitschr. f. physik. Chem., Jubelband 31, 255 (Macassaröl).

ein Handelsartikel in Amerika [1]) und fordert die Umsicht des Analytikers heraus. Die technische Ausbeutung der D. R.-P. 105 239 und 107 870, falls sie zur Anwendung gelangen sollten, wird auch wohl mehr den Butterfälschern als Fabrikanten, die das Tageslicht nicht zu scheuen brauchen, anheimfallen und der Analytiker wird ein wachsames Auge auf diese Praktiker werfen müssen. Als mafsgebend für den Grad der Ranzigkeit der Butter schlägt Amthor [2]) vor, den in ranziger Butter vorkommenden Buttersäureäthylester zu wählen. Der zu seiner Bildung erforderliche Alkohol soll der Einwirkung von Mikroorganismen auf den Milchzucker seine Entstehung verdanken.

In einer Arbeit über die Anwendung des Refractometers zur Beurtheilung der Firnisse zeigt Weger [3]), dafs dasselbe von geringem Werthe ist, da es einerseits nicht möglich ist, „gekochte", „geblasene" und längere Zeit bei Luftzutritt aufbewahrte Oele zu unterscheiden, andererseits die Erkennung von Mineralöl und Harzöl auf die Refractometeranzeige hin nicht zweifellos ist. Untersuchungen dieser Art sind nicht überflüssig, da sie geeignet sind, vor der Ueberschätzung des Werthes leicht und handlich auszuführender Bestimmungen mittelst des Refractometers zu warnen.

B. Erdöle.

a. Petroleum.

Literatur. G. Zoepfl. Der Wettbewerb des russischen und amerikanischen Petroleums. Eine weltwirthschaftliche Studie. Berlin 1899. Dieses Buch wird dem Fachmanne wenig Neues bieten.

The Petroleum Industrial and Technical Review by Paul Dvorkovitz ist eine neue, seit Februar 1899 erscheinende Zeitschrift, die den durch ihren Titel angedeuteten Interessen dienen soll.

Theorie der Erdölbildung.

Stahl [4]) erhebt einige Bedenken gegen die Engler-Höfer'sche Theorie und die Erklärung Ochsenius', dafs die Tödtung grofser Massen von Seethieren durch Mutterlaugen erfolgt sei, da die Ablagerung von Salz, also die Ansammlung der Mutterlauge, eher nach, als vor der Bildung von Naphta, meist aber zu derselben Zeit, erfolgt sei. Aufserdem seien die kaukasischen Tertiärschichten äufserst arm an paläontologischem Materiale. Stahl erklärt die Petrolbildung durch destructive Zersetzung von angehäuften orga-

[1]) Cochran, Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, S 389. — [2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1899, S. 10. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 297. — [4]) Chem.-Ztg. 1899, S. 144.

nischen Massen, vorzüglich Diatomeen, deren Ablagerungen als bituminöse, feinblätterige, schwarze Schieferthone erscheinen. Die Naphtabildung brauche deshalb in keine bestimmte geologische Formation verlegt zu werden, da Diatomeen in allen geologischen Epochen vom Cambrium aufwärts existirt haben.

Dieselbe Erklärungsweise geben Krämer u. Spilker[1]), gewähren jedoch, im Gegensatz zu Stahl, geologischen Speculationen breiteren Raum. Die Verfasser glauben, ihrer Annahme auch eine chemische Grundlage gegeben zu haben, da sie aus dem Diatomeensande von Torfmooren und besonders aus einem „Schlicksande" eines ehemaligen Sees der Uckermark eine wachsartige Substanz — Diatomeenwachs — isolirt haben, welche dem galizischen Erdwachse ähnlich ist.

Dieses Diatomeenwachs unterscheidet sich aber wesentlich von dem letzteren dadurch, dafs es etwa 15 Proc. Sauerstoff und bis zu 90 Proc. verseifbare Substanz enthält, und an rauchende Salpetersäure in der Wärme 38 Proc. abgiebt, während Erdwachs nur 8 Proc. verlor; ferner unterscheidet es sich dadurch, dafs bei der Destillation unter Druck das neben den flüssigen Kohlenwasserstoffen sich bildende Gas CO_2, CO und SH_2 enthält und Wasserabspaltung stattfindet, während Erdwachs bei gleicher Behandlung CO_2- und CO-freies Gas giebt, ohne dafs sich dabei Wasser abspaltet.

Trotzdem schliefsen die Verfasser aus der Thatsache, dafs das specifische Gewicht und der Siedepunkt der Rohdestillate aus dem Diatomeenwachse den aus dem Erdwachse erhaltenen gleich ist, sowie dafs die Rohfraction von 130 bis 290° Siedepunkt aus beiden Substanzen 3,6 Proc. Brom absorbirt, sowie auf Grund einiger anderer Analogien, dafs die natürlichen Petrole ihren Ursprung dem Diatomeenwachse verdanken.

Die Menge des natürlich vorkommenden Petroleums macht allerdings keine Schwierigkeiten, doch kann man sich des Eindruckes nicht erwehren, dafs die Theorie der Verfasser sich mehr auf den Ausdruck ihrer eigenen Ueberzeugung von der Richtigkeit derselben stützt, als auf Argumente, die den Leser überzeugen können. So erscheint z. B. die Uebereinstimmung der Druckdestillate aus verschiedenen Substanzen ähnlicher Natur als eine Zufälligkeit, der man keinen grofsen Werth beizumessen geneigt sein würde. Die Natur der verseifbaren Substanz ist nicht bestimmt worden, namentlich nicht, ob es etwa freie Fettsäure ist (was dem Berichterstatter nicht unwahrscheinlich dünkt). Wenn nun aber einmal Japanwachs als Analogiefall dienen soll, so erscheint die Unterordnung des Diatomeenwachses als ein Specialfall der Engler-Höfer'schen Theorie einfach.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1899, S. 2940.

Der directe Nachweis von Diatomeenpanzern in den das Erdwachs begleitenden Mineralmassen konnte jedoch nicht erbracht werden und die künstliche Erklärung hierfür, sowie die begleitenden Mineralanalysen verfehlen die Erfüllung des beabsichtigten Zweckes.

Man wird daher mit den Verfassern diese Studie nur als einen — allerdings beachtenswerthen — Versuch anzusehen haben, uns ein weiteres Rohmaterial der natürlichen Petrolbildung zuzuführen.

Die vorangehenden Zeilen waren bereits niedergeschrieben, als Engler's[1]) Arbeit „Zur Geschichte der Bildung des Erdöls" erschien. Die an der Krämer u. Spilker'schen Arbeit geübte Kritik fällt mit derjenigen des Berichterstatters fast zusammen. Engler findet in der ursprünglichen Stahl'schen Theorie insofern einen Vorzug, als sie wenigstens den geognostischen Verhältnissen in der Hauptsache Rechnung trägt. Die Arbeit Engler's ist eine recht übersichtliche und sehr lesenswerthe Zusammenstellung unserer jetzigen Kenntnisse über die Theorie der Petrolbildung. Es werden wiederum in ausführlicher Weise geologische Gründe zur Stütze der Engler-Höfer'schen Theorie beigebracht, und an der Hand von Zahlenmaterial wird gezeigt, auf wie schwachen Füfsen der so häufig erhobene Einwand ruht, dafs genügende Quantitäten mariner Fauna nicht vorhanden gewesen sein können, um die gewaltigen Massen von Erdöl zu erklären.

Eine Reihe systematischer Beobachtungen über die spontane Oxydation der Mineralöle hat Steuart[2]) angestellt. Obwohl hauptsächlich die Broxburner Schieferöle berücksichtigt worden sind, hat doch Steuart auch amerikanische und russische Oele in den Bereich seiner Untersuchungen gezogen, so dafs die abgeleiteten Schlüsse einer allgemeinen Anwendung auf Mineralöle fähig sind. Dies ist um so mehr der Fall, als die Resultate sich theilweise mit denen decken, die Ostrejko[3]) an Bakuer Oelen erhalten hat.

Die Versuche wurden veranlafst durch die Beobachtung, dafs Brennöl, etwa ein Jahr lang der Luft und dem Lichte ausgesetzt (jedes dieser Agentien allein hat nicht dieselbe starke Wirkung), einen schwarzen Theer absetzt, der seinerseits wieder unter denselben Bedingungen sich in einen festen, spröden Körper verwandelt. Diese Veränderungen entsprechen wohl der natürlichen Bildung von Mineralpech und Asphalt, — den Endproducten der Oxydation.

Im Hinblick auf die so häufig auftauchenden Patente, die den Anspruch erheben, Mineralöle durch Oxydation in Fettsäuren und fettähnliche Producte zu verwandeln, erscheint ein Eingehen auf die Einzelheiten nicht unangebracht. So erhöhte sich das specifische Gewicht einer Naphta von 0,740, die ein Jahr in einer lose ver-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1900, S. 7. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, S. 239. — [3]) Dieses Jahrb. 6, 384, Anmerkung.

schlossenen Flasche dem Lichte ausgesetzt war, auf 0,794 Proc. Dabei hatte sich eine etwa 5 Proc. betragende untere viscose Schicht abgesetzt, die das specifische Gewicht 1,0425 besafs, 28,3 Proc. Sauerstoff enthielt, in Alkohol sich löste und saure Reaction gab. Wasser schien die Säuren daraus zu lösen. Die Bromabsorptionen der Oele 0,740 und 0,794 und der viscosen Substanz waren in derselben Reihenfolge: 46,3, 36,6 und 27,2 Proc. Das Oel vom specifischen Gewicht 0,794 wurde durch Waschen mit Aetznatron auf 0,780 reducirt und gab nach dem Destilliren ein Oel vom specifischen Gewicht 0,747, das 33 Proc. Brom absorbirte. Die viscose Substanz lieferte nach dem Waschen mit Wasser und verdünnter Natronlauge 31 Proc. eines Oeles vom specifischen Gewicht 0,905.

Brennöle, der Luft und dem Lichte ausgesetzt, werden bekanntlich dunkler. „Ungewaschene“, also nur destillirte Oele setzen nach etwa einem Jahre einen braunen Theer von saurer Reaction ab; auch geben sie dann auf Zusatz von Natronlauge einen voluminösen, schwarzbraunen, theerartigen Niederschlag, den frisch destillirte Oele nicht liefern. Die folgende kleine Tabelle zeigt, dafs gegen Erwarten amerikanisches Oel die gröfste Veränderung zeigte:

	Specifische Gewichtsveränderung	Verschlechterung in der Farbe
Amerikanisches Oel	von 0,805 auf 0,821	am gröfsten
Broxburn Oel	„ 0,801 „ 0,819	in der Mitte stehend
Russisches Oel	„ 0,821 „ 0,826	am geringsten

Alle Oele geben starke Ozonreaction. — Die Wirkung des Lichtes allein verursachte keine Erhöhung des specifischen Gewichtes. Wir haben es also mit einer Oxydation zu thun (die man mit einem gewagten Ausdrucke als Ranzigwerden bezeichnen könnte) und in Folge dessen macht sich bei der Destillation die bekannte Tendenz zur Wasserabspaltung geltend. Die Schmieröle werden unter denselben Bedingungen dunkler und die Fluorescenz verschwindet gleichzeitig. Auch der Entflammungspunkt wird daher erniedrigt.

Ein reiches Tabellenmaterial begleitet die Ausführungen des Verfassers.

Systematik.

Unter dem Titel „Die cyklischen Polymethylene des Erdöls“ hat Wischin[1]) eine sehr verdienstvolle Monographie veröffentlicht, in der das zerstreute und nicht leicht zugängliche Material zusammengestellt ist. Dieser Aufsatz wird so Manchem behufs rascher Orientirung willkommen sein, wie auch die Winke

[1]) Chem.-Ztg. 1899, S. 916.

für zukünftige technische Verwerthung der Kohlenwasserstoffe dem Techniker werthvolle Anregung bieten.

Als die nächste Ergänzung hierzu möge Markownikoff's[1]) Aufsatz „Aus dem Gebiete der cyklischen Verbindungen“ angesehen werden.

Im kaukasischen Petrole fand Markownikoff[2]) die quaternären Kohlenwasserstoffe: Trimethyläthylmethan (vom Siedep. 48,5°; specifisches Gewicht $d_{0/0} = 0{,}6646$) und Tetramethylmethan (vom Siedep. 9°). Er spricht die Ansicht aus, dafs ersteres auch im amerikanischen Rohöle vorkommt, da das von Young beschriebene Pentamethylen[3]) dem specifischen Gewichte nach zu urtheilen etwas Trimethyläthylmethan enthalten haben mufs. — Charitschkoff[4]) hat in der Naphta von Grosny Isoheptan nachgewiesen; und Aschan[5]) erhielt aus der bei 80° siedenden Fraction der russischen Naphta nach der Oxydation Adipinsäure, womit das Vorkommen von Hexamethylen bewiesen ist. — Im amerikanischen Rohöle von Pennsylvanien und Ohio fand Robinson[6]) Acetaldehyd, und zwar 0,001 Proc. In der zuerst überdestillirenden Naphta findet sich noch der Aldehyd, verschwindet dann aus der unmittelbar folgenden Fraction, um bald darauf in den schwereren Fractionen zu erscheinen und in den Destillaten, die bei der „Cracking“-Temperatur übergehen, ein Maximum zu erreichen. Der Aldehyd mufs also ein secundäres Product darstellen.

Auf die Beschreibung einzelner Oele, wie das paraffinreiche Oel vom Naphtaberge — Naphta Deg — in Transkaukasien[7]), die Naphta aus dem Daghestangebiete[8]), die rumänischen Petrole[9]), die italienischen Oele von Salso Maggiore und Ozzano Taro[10]) und das Oel von Corsicana[11]) kann an dieser Stelle nur hingewiesen werden.

Neue Funde.

Die rapide Preissteigerung, die Petroleum in dem letzten Jahre erfahren hat, spornt zur erhöhten Production an und allenthalben sehen wir gesteigerte Aufmerksamkeit dieser Industrie sich zuwenden, die trotz ihrer mächtigen Entfaltung doch noch in ihren Anfängen zu stehen scheint. In den Vereinigten Staaten werden noch neue Oelfelder erschlossen, so noch im Appalachischen Gebiete und besonders in Californien. Aehnlich liegen die Verhältnisse im Kaukasus. Im fernen Osten harren immense Oelquellen, trotz der bereits

[1]) Annalen 307, 335. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 1899, S. 1445. — [3]) Dieses Jahrb. 8, 409. — [4]) Chem. Rev. 1899, S. 199. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 1899, S. 1769. — [6]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, S. 232. — [7]) Charitschkoff, Chem. Rev. 1899, S. 50. — [8]) Stepanow, Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 278. — [9]) Saligny, Chem.-Ztg., Rep., 1899, S. 366. — [10]) Cecchi-Mangarini, Chem. Centralbl. 1899, 2, 547. — [11]) E. C. Thiele, Amer. Chem. Journ. 1899, S. 480.

gemachten kräftigen Anfänge, noch immer ihrer vollen Entwickelung. Japan, China, Sumatra, Java, Indien treten in den Wettbewerb ein und unterstützt durch die günstigen Verkehrsverhältnisse, die sich den neuen Bedingungen anpassen, werden wir diese Felder bald auf dem Weltmarkte mit russischem und amerikanischem Oele kämpfen sehen.

Untersuchungsmethoden.

Eine äufserst lange Abhandlung Egers', „Die Destillationsproducte des Erdöls in ihrer Verwendung als Leuchtöl", die sich bereits durch fünf Hefte der Chemischen Revue [1]) hinzieht und anscheinend ihr Ende noch nicht erreicht hat, zeigt in deutlicher Weise die Auswucherung übertriebener Haarspalterei. In langen Tabellen werden z. B. Procentzahlen, die sich bei der Destillation von Brennölen für die einzelnen Fractionen ergeben, bis auf die dritte Decimale herausgerechnet. Wer nur einigermafsen mit der Destillationsmethode vertraut ist, wird diese Aufsätze als die Geduld des Lesers zu weit herausfordernd unbeachtet bei Seite legen.

Technologisches.

An abortiven Vorschlägen für die Reinigung von Erdölen und die Wiedergewinnung von Abfallproducten hat es auch im vergangenen Jahre nicht gefehlt. Erwähnenswerth erscheinen nur die Versuche Charitschkoffs' [2]) zur Verwerthung der Naphtensäuren, die aus der Abfallsäure als eine gelbe bis orangefarbene, bei 83 mm Druck ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0,961 bis 0,970 erhalten werden. Die Methyl- und Aethylester und auch die Glyceride (künstliche Fette) wurden im Laufe der Untersuchung dargestellt. Den Salzen der Schwermetalle kommen in hohem Grade antiseptische Eigenschaften zu, die beim Kupfersalze viel ausgeprägter sind als beim Eisensalze. Während die freien Säuren in dieser Hinsicht alle Salze übertreffen, geht durch die Neutralisation mit Alkalien die antiseptische Eigenschaft vollkommen verloren. Charitschkoff schlägt vor, die Naphtensäuren und ihre Metallsalze (die letzteren in Ligroinlösung) zur Imprägnirung von Eisenbahnschwellen zu verwerthen.

Ein Aufsatz V. J. Ragosin's, des Schöpfers der russischen Schmierölindustrie, „Die rationelle Destillation und Verarbeitung von Roherdölen verschiedener Provenienz", sei zur Lectüre empfohlen [3]). Der Gedankengang, welcher Ragosin

---

[1]) Chem. Rev. 1899, S. 81, 121, 141, 166, 190. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 737, 757. — [3]) Uebersetzt von Aisinmann, Chem. Rev. 1899, S. 128.

zu der Erfindung seines Apparates [1]) für die Destillation geführt hat, wird durch die eigenartige Darstellung dieses Altmeisters der Industrie nur an Interesse gewinnen. Ueber die theoretischen Grundlagen der Ragosin'schen Destillationsmethode hat Zaloziecki [2]) einige Betrachtungen veröffentlicht, auf die hier nur verwiesen werden kann.

b. Braunkohlenöle.

Im Hinblick auf die Versuche, Spiritus für Beleuchtungszwecke heranzuziehen, sei auf das D. R.-P. 101414, welches die Incorporirung von Petroleum in Spiritus bis zu 23 Proc. hinauf bezweckt (mittelst Zusatz von Benzol und Naphtalin) [3]), verwiesen.

Die neutralen Oele, die sich beim Verdünnen des rohen Kreosotnatriums ausscheiden, wurden von Oehler [4]) untersucht. Durch Ausschütteln mit starker Schwefelsäure wurden die ungesättigten Verbindungen entfernt und im Rückstande — wie zu erwarten war [5]) — gesättigte (Nonan, Dekan) und aromatische (Toluol, m-Xylol, Naphtalin) Kohlenwasserstoffe identificirt. Ein ähnliches Präparat aus dunklem Paraffinöl lieferte Undekan, m-Xylol, Naphtalin und Paraffin, welch' letzteres nach dem Umkrystallisiren bei 39° schmolz. — In den hoch siedenden Antheilen des Braunkohlentheeröles fand Oehler einen neuen, festen Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 117°, der nach der Formel $C_{16}H_{18}$ zusammengesetzt ist und somit der aromatischen Reihe angehört.

Aus dem Bitumen, welches durch Ausziehen getrockneter Braunkohle mittelst flüchtiger Lösungsmittel erhalten wird, stellt E. v. Boyen [6]) durch Destillation mit überhitztem Wasserdampfe und geeignete Reinigung eine weifse, harte, bei über 70° schmelzende krystallinische Masse dar, die er Montanwachs nennt. Dieselbe besteht aus einem Gemische einer Fettsäure und eines Kohlenwasserstoffes, deren Trennung nach bekannten Methoden erfolgt. Die Säure — Montansäure genannt — schmilzt bei 80° und hat das specifische Gewicht 0,915. Der Kohlenwasserstoff ist eine ungesättigte Verbindung; er krystallisirt aus Benzin in glänzenden, weifsen Schüppchen, schmilzt bei 60,5° und hat das specifische Gewicht 0,920. Zum Unterschiede von Paraffin wird er durch concentrirte Schwefelsäure verkohlt. Das Montanwachs wird als Kerzenmaterial empfohlen. Durch seine Verseifbarkeit (vgl. oben Diatomeenwachs) und Verkohlbarkeit durch Schwefelsäure unterscheidet es sich von Paraffinwachs. Durch trockene Destillation zerfällt das Montanwachs in Paraffin und Mineralöle.

---

[1]) Dieses Jahrb. 8, 411. — [2]) Chem. Rev. 1899, S. 101. — [3]) Vergl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 64. — [4]) Ibid. 1899, S. 561. — [5]) Vergl. Heusler, Dieses Jahrb. 7, 384. — [6]) D. R.-P. 101373. Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 64.

Ein Aufsatz Rosenthal's[1]), „Ueber den Chemismus bei der Braunkohlenbrikettirung", sei zur Lectüre empfohlen.

c. Schieferöle.

Auf die Discussion der früher[2]) erwähnten Aufsätze über die neuen Schweelöfen (Henderson's, die Pumpherston-, und die Philipstoun-Retorte) kann hier nur verwiesen werden[3]).

Von gröfserem allgemeinem Interesse und wegen der vielfachen Anregungen, die dem Mineralöltechniker darin geboten werden, recht lesenswerth ist eine Arbeit Steuart's[4]) über die Verarbeitung der schottischen Schieferöle. Er vergleicht die Resultate, die mittelst der alten Henderson'schen Retorte erhalten wurden, mit denen, die sich aus der neuen Arbeitsweise ergeben. Die neue Henderson'sche Retorte giebt mehr Rohöl aus, doch ist es schwerer zu raffiniren, als das nach der alten Methode erhaltene. Für diesen Nachtheil compensirt jedoch die gröfsere Ausbeute an Oel und ganz besonders an Paraffin. Das reinere Rohöl der alten Retorte ist dem Umstande zuzuschreiben, dafs der gesammte Schwefel in den Schweelrückständen verbleibt, während jetzt die schwefelhaltigen Gase aus dem heifseren Ofentheile auf die Oeldämpfe einwirken.

In grofsen Zügen beschreibt Steuart die schottische Arbeitsmethode. Erwähnt sei hier die Verwendung von viel Schwefelsäure beim Reinigungsprocesse, und zwar so viel, als man ohne Schaden für die Olefine anwenden durfte; ferner auch namentlich die seit vielen Jahren in der Mineralölindustrie geübte Wiedergewinnung der Reinigungssäure und die Ausfällung der Basen mittelst Ammoniak, weil diese Methode in den achtziger Jahren in Deutschland von anderer Seite unter Patentschutz gestellt worden ist.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 187 (vergl. Cap. Brennstoffe). — [2]) Dieses Jahrb. 7, 388. — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, S. 246. — [4]) Ibid. 1899, S. 248.

Theer- und Farbenchemie.

Von

Richard Meyer[1]).

In der Todtenliste des verflossenen Jahres befindet sich der Name eines Mannes, welcher an der Entwickelung der Theerfarbenindustrie thätigen und erfolgreichen Antheil genommen hat: A. Leonhardt. Ursprünglich Kattundrucker, war er einer der Ersten, welche ihre Kraft in den Dienst der neu aufblühenden Anilinfarbenindustrie stellten. Nachdem er in einer Reihe von Farbenfabriken thätig gewesen war, begründete er 1879 die Firma A. Leonhardt u. Co., welche später unter dem Namen Farbwerk Mühlheim, vorm. A. Leonhardt u. Co., in eine Actiengesellschaft umgewandelt wurde. Die bekanntesten Erzeugnisse dieser Firma sind die mittelst der Diamidostilbendisulfosäure darstellbaren substantiven Baumwollazofarbstoffe.

Wirthschaftliches[2]). Auch im Jahre 1898 war die Lage der Theerfarbenindustrie eine sehr befriedigende; die Durchschnittsdividende hielt sich auf derselben Höhe wie im Jahre zuvor. Weniger erfreulich war dagegen das Jahr 1898 für diejenige Industrie, welche für die Herstellung der künstlichen organischen Farbstoffe das Rohmaterial liefert: die Theerindustrie. Schon im vorigen Berichte war ein Rückgang des Benzolpreises von 70 bis 80 Mark pro 100 kg auf 34 Mark verzeichnet; diese Bewegung setzte sich noch weiter fort und drängte den Preis am Ende des Jahres auf 20 Mark zurück. Die bisher fast alleinige Abnehmerin des Benzols, die Farbenindustrie, kann eben die durch die Benzolwäsche der Kokereien vermehrte Production nicht aufnehmen, weshalb die

---

[1]) In diesem Kapitel ist auch über den letzten Theil der Literatur des Jahres 1898 berichtet, welcher im Jahrgang 8 nicht berücksichtigt werden konnte; vgl. Jahrb. 8, 413, Anmerkung 1. — [2]) Chem. Ind. 22, 475 (1899).

Bemühungen, neue Verwendungen für das Benzol zu finden, von grofser Bedeutung sind [1]).

Die im vorigen Berichte schon erwähnten Bestrebungen, welche auf eine Reform des deutschen Patentrechtes hinzielen, sind im abgelaufenen Jahre mehrfach zu lebhaftem Ausdrucke gekommen. Dabei ist ein gewisser Gegensatz hervorgetreten zwischen den Vertretern der Maschinentechnik und denen der chemischen Industrien. Es handelt sich dabei besonders um diejenige Bestimmung des deutschen Patentgesetzes, nach welcher das Patentamt nicht nur über die Neuheit, sondern auch darüber zu entscheiden hat, ob überhaupt eine „Erfindung" vorliegt. Die Maschinentechniker — und mit ihnen auch die ausländischen Interessenten — wünschen den zweiten Punkt zu beseitigen, während die Vertreter der deutschen chemischen Industrie, und unter ihnen besonders die Organiker, hierin gerade einen besonderen Vorzug des deutschen Patentrechtes erblicken und sich anschicken, die jetzige Bestimmung mit aller Kraft zu vertheidigen. — Daneben sind noch mancherlei andere Wünsche laut geworden, von denen hier der erwähnt sei, es möchten nur solche Männer als technische Beamte in das Patentamt berufen werden, welche bei gründlicher wissenschaftlicher Ausbildung, durch mehrjährige praktische Thätigkeit auch einen Einblick in die Verhältnisse der chemischen Industrie gewonnen haben [2]).

Der Statistik des Patentamtes sei noch entnommen, dafs in der Klasse 22 — Farbstoffe, Firnisse, Lacke — 1898: 133, 1899: 167 Patente ertheilt wurden [3]).

Ziffernmäfsige Angaben über den Betrieb einiger grofser Theerfarbenfabriken machte J. Bredt [4]), worauf hiermit verwiesen wird. Hervorgehoben sei nur, dafs die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld nach ihrer Angabe in 15 Jahren ca. 1000 Patente genommen haben, „davon ertragsfähig 10 Proc." [5]).

Ueber Arbeitererkrankungen in Anilinfabriken sind von Leichtenstern u. A. Beobachtungen mitgetheilt worden [6]), welche zeigen, dafs die Dämpfe der aromatischen Basen besonders leicht Nieren- bezw. Blasenaffectionen herbeiführen, welche unter Umständen einen schweren, eventuell tödtlichen Verlauf nehmen können.

---

[1]) Vgl. den Abschnitt „Der Theer und seine Bestandtheile", sowie Kap. „Technologie der Kohlehydrate", Abschnitt „Spiritusfabrikation", S. 346 f. — [2]) Vgl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 508, 557 u. die Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Königshütte, ibid. S. 1005. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 358; 1900, S. 378. — [4]) Ibid. 1900, S. 366. — [5]) Vgl. Jahrb. 6, 394 (1896). — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 88.

Endlich ist noch ein Ereignifs zu verzeichnen, welches die wissenschaftlichen und technischen Kreise lebhaft beschäftigt hat: Die Verleihung des Promotionsrechtes an die deutschen technischen Hochschulen. Die Doctorarbeiten, welche aus den chemischen Laboratorien dieser Institute hervorgehen, werden also in Zukunft ihre Prägung dort erhalten können, wo sie entstanden sind. Da in der Industrie der Theerfarbstoffe unvergleichlich viel mehr promovirte Chemiker thätig sind als in irgend einem anderen Zweige der chemischen Technik, so wird auf diesem Boden die neue Einrichtung sich praktisch zuerst zu bewähren haben. Der Erfolg mufs natürlich der Zukunft anheimgestellt werden.

Literatur. Von P. Friedlaender's Fortschritten der Theerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige ist der vierte Band erschienen (Berlin, Jul. Springer). Das Werk ist in diesen Berichten wiederholt gewürdigt worden[1]) und es bedarf daher nur weniger Worte zur Charakterisirung dieser Fortsetzung. Dieselbe bildet einen Riesenband von 1379 Seiten gr. 4° und enthält die in den Jahren 1894 bis 1897 ertheilten bezw. nachgesuchten deutschen Reichspatente, deren Ordnungsnummern bis zu der Zahl 98465 reichen. Am Schlusse findet sich ein Verzeichnifs der Patentnummern aller vier Bände und ein solches der in den vierten Band aufgenommenen Patentanmeldungen.

Die Chemie des Steinkohlentheers mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe von Gust. Schultz erscheint in dritter, vollständig umgearbeiteter Auflage (Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn). Der jetzt vorliegende erste Band trägt zwar die Verlagsjahreszahl 1900, die Vorrede ist aber noch vom December 1899 datirt, und so kann dieser Band noch unter die Erscheinungen des Berichtsjahres gerechnet werden. Er behandelt die „Rohmaterialien" oder die Ausgangs- und Zwischenproducte der Theerfarbenindustrie, und er stimmt in dieser Inhaltsangabe mit dem 1886 erschienenen ersten Bande der zweiten Auflage. Aber obwohl seit diesem Zeitpunkte der Stoff so enorm angewachsen ist, ist dieser Band nicht gröfser als sein Vorgänger, sondern sehr viel kleiner (308 Seiten gegen 823 Seiten des letzteren). Dieses Paradoxon wurde durch den Umstand ermöglicht, dafs inzwischen zahlreiche Specialwerke auf demselben Gebiete erschienen sind und dafs daher theoretische Betrachtungen, sowie der Abdruck von Patenten auf solche Fälle beschränkt werden konnte, in denen es unbedingt nöthig erschien. Man kann dem Verfasser nur dankbar sein für diese weise Beschränkung, welche ein unzweifelhafter Vorzug seines Werkes ist.

[1]) Jahrb. 1, 396 (1891); 6, 395 (1896).

Der Theer und seine Bestandtheile.

Literatur. G. Lunge's Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks, deren dritte Auflage 1888 erschien, ist zum vierten Male, unter thätiger Mitwirkung des ursprünglichen Verfassers, von Hippolyt Köhler bearbeitet worden. Der Stoff ist aber derartig angeschwollen, dafs eine Theilung in zwei Bände — „Steinkohlentheer" und „Ammoniak" — erforderlich wurde. Der erste ist an der Jahreswende in Braunschweig bei Fr. Vieweg u. Sohn erschienen; er übertrifft mit 702 Seiten nicht unwesentlich den gesammten Umfang des früheren Werkes. Das Buch, welches in theoretischer wie praktischer Hinsicht auf der Höhe der Zeit steht, ist mit einer sehr grofsen Anzahl Textabbildungen ausgestattet, unter welchen hier nur die neueren Koksofenconstructionen nebst Gewinnung der Nebenproducte erwähnt sein mögen.

Die Gewinnung des Benzols aus den gasförmigen Producten der Koksöfen, über welche in den letzten Jahren mehrfach berichtet wurde, beschäftigt die Techniker fortgesetzt [1]). Zugleich bemüht man sich, aliphatische Kohlenwasserstoffgemenge durch Ueberhitzung für sich oder unter Mitwirkung von Wasserdampf in Benzol und seine Homologen überzuführen [2]), wie man dies schon seit mehr als 20 Jahren versucht hat. — Andererseits ruft die starke Zunahme der Benzolproduction Bestrebungen hervor, für das Product selbst neue Absatzquellen zu eröffnen. Im vorigen Jahre wurde über die Aussichten, Gemische von Spiritus mit Benzol und anderen Kohlenwasserstoffen für Beleuchtungszwecke zu verwenden, ausführlich berichtet [3]). Damit in Zusammenhang steht die Frage der Verwendung von Benzolkohlenwasserstoffen zur Denaturirung des Spiritus. G. Kraemer [4]) schlägt vor, das Benzol zuzulassen, aber nur gemischt mit Petroleum, und zwar lediglich zu Leucht- und Brennzwecken. Ein mit Benzol allein vermischter Spiritus kann zu leicht schon auf kaltem Wege renaturirt werden [5]).

N. Ljubavin [6]) machte Mittheilungen über den bei der Leuchtgasgewinnung aus Naphtarückständen resultirenden Theer. Neben Benzol, Naphtalin, Anthracen konnte α- und β-Methylnaphtalin darin nachgewiesen werden. — Aus dem Braunkohlentheer isolirte E. Oehler [7]) Toluol, m-Xylol, norm. Nonan, norm. Dekan, Naphtalin; ferner etwas Anilin und einen

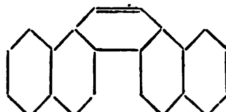
---

[1]) Siehe z. B. H. Hirzel, D. R.-P. 99379 v. 22. Dec. 1896, betreffend Abtreiben von Rohbenzol aus Waschöl. — [2]) Fr. Meffert, D. R.-P. 99254 vom 13. März 1897; G. Schultz, D. R.-P. 101863 v. 22. Oct. 1896; 105582 vom 29. Nov. 1896. — [3]) Jahrb. 8, 383 (1898); vergl. auch Jahrb. 7, 393 (1897). — [4]) Chem. Ind. 22, 30. — [5]) Vgl. R. Kayser, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 5, 186. — [6]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 31, 358. — [7]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 561.

gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$ vom Schmelzp. 117° und dem Siedep. 300 bis 303°; derselbe giebt ein bei 154° schmelzendes Pikrat.

H. Basset[1]) macht darauf aufmerksam, dafs bei der Luck'schen Anthracenbestimmung durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung Fehler (z. B. 0,4 Proc.) aus der Anwendung unreiner aceton- und aldehydhaltiger Essigsäure entstehen können. Er empfiehlt zugleich, das Oxydationsgemisch nicht länger als 14 Tage vorräthig zu halten.

Das Picen stellte T. Hirn[2]) aus Dinaphtyltrichloräthan synthetisch dar, indem er es zunächst durch Kochen mit Zinkstaub und Alkohol in Dinaphtostilben und dieses dann weiter durch Oxydation in Picen überführte. Hierdurch ist für den Kohlenwasserstoff die früher[3]) noch zweifelhaft gebliebene „Lage der Dimethinbrücke" und damit die nähere Constitution festgestellt; letztere entspricht danach der Formel



H. Ditz und Fr. Cedivoda[4]) studirten das Verhalten des Phenols und der isomeren Kresole gegen Brom mit Rücksicht auf deren quantitative Bestimmung in Gemischen. Nach W. Vaubel[5]) sollen bei der Bromirung in wässeriger Lösung Phenol und m-Kresol 3 Atome Brom aufnehmen, o- und p-Kresol aber nur 2. Die Verff. haben gefunden, dafs die Zahl der eintretenden Bromatome von der angewendeten Brommenge beeinflufst wird. Nach ihrer Angabe können so o- und p- Kresol 2 oder 3, Phenol und m-Kresol 3 oder 4 Atome Brom aufnehmen. Vierfach gebromtes Phenol und m-Kresol giebt das vierte Bromatom bei Einwirkung von Jodkalium wieder ab, nicht aber die beiden anderen das dritte. — Ist das Gewicht der Gesammtphenole in einem Rohproducte analytisch festgestellt, so kann man dann durch Ermittelung der Bromaufnahme unter ganz bestimmten Bedingungen in Kresolgemischen die Mengen von o- und p-Kresol einerseits, die von m-Kresol andererseits bestimmen; in Gemischen von Phenol, o- und p-Kresol die Menge des ersteren und die Summe der beiden letzteren.

Riegler[6]) schlägt vor, die Bestimmung der Phenole gewichtsanalytisch auszuführen durch Kuppeln mit p-Diazonitranilin und Wägung des gebildeten Azofarbstoffs, z. B. $C_6H_4.NO_2.N{=}N.C_6H_4$.

---

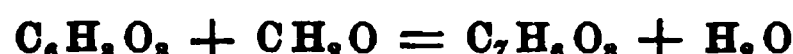
[1]) Chem. News 79, 157. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3341. — [3]) Jahrb. 3, 210, 419 (1893). — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 873, 897, 1155; vergl. W. Vaubel, ibid. 1899, S. 1031; R. Clauser, Chem. Centralblatt 1900, 1, 118. — [5]) Jahrb. 3, 161, 426 (1893). — [6]) Bulet. soc. de sciente Bucuresci 8, 51; Chem. Centralbl. 1899, 2, 322.

OH. — S. B. Schryver[1]) begründet eine Methode der Phenolbestimmung auf die Entwickelung von Ammoniak aus Natriumamid durch Einwirkung von Hydroxylverbindungen.

Nach einem Patente von Dr. Heinr. Byk in Berlin[2]) gehen manche Phenole mit Chlorcalcium und zahlreichen anderen organischen und anorganischen Körpern moleculare, durch Wasser zerlegbare Verbindungen ein, welche zur Isolirung und Trennung derselben verwendet werden können.

Zwischenproducte der Theerindustrie.

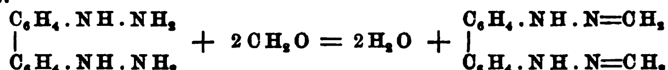
Eine neue Methode zur Nachweisung und Bestimmung von Formaldehyd hat G. H. A. Cloves unter Leitung von B. Tollens ausgearbeitet[3]). Sie beruht auf der Condensation mit Phloroglucin und Wägung der nach der Gleichung



$$C_6H_6O_3 + CH_2O = C_7H_6O_3 + H_2O$$

entstandenen Verbindung. Mit ihrer Hülfe kann nicht nur freier Formaldehyd bestimmt werden, sondern auch Formaldehyd in seinen Verbindungen, d. h. Methylen, welches durch zwei Sauerstoffbindungen mit anderen Substanzen verbunden ist; z. B. in den Methylenverbindungen von Kohlehydraten: Trimethylen-Mannit, $C_6H_8(CH_2)_3O_6$, u. s. f. Diese Körper müssen durch Erhitzen mit Salz- oder Schwefelsäure, während die erforderliche Phloroglucinmenge schon zugesetzt ist, in ihre Componenten gespalten werden.

C. Neuberg[4]) benutzt zur Erkennung und Bestimmung von Formaldehyd das p-Dihydrazinodiphenyl[5]), welches mit Formalin auch in beträchtlicher Verdünnung einen gelben Niederschlag giebt:



$$\begin{matrix} C_6H_4.NH.NH_2 \\ | \\ C_6H_4.NH.NH_2 \end{matrix} + 2CH_2O = 2H_2O + \begin{matrix} C_6H_4.NH.N{=}CH_2 \\ | \\ C_6H_4.NH.N{=}CH_2 \end{matrix}$$

G. Denigès[6]) verwerthet zum Nachweis und zur Bestimmung des Acetons eine bei 100° beständige Mercurisulfatverbindung desselben $[(HgSO_4)_2.3HgO]_3[C_3H_6O]_4$.

M. Konowaloff[7]) hat die Nitrirung der Methylbenzole eingehend studirt. Er fand, dafs bei Temperaturen oberhalb 100°, im geschlossenen Rohre, vorwiegend in der Seitenkette nitrirte Körper entstehen; aus Toluol: Phenylnitromethan, $C_6H_5.CH_2.NO_2$; aus m-Xylol: m-Tolylnitromethan, $C_6H_4.CH_3.CH_2.NO_2$, u. s. f. Aehnlich treten ja auch die Halogene bei höherer

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 18, 553. — [2]) D. R.-P. 100418 v. 11. Januar 1898. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2841 (1899). — [4]) Ibid. 32, 1961 (1899). — [5]) E. Fischer, ibid. 9, 891 (1876). — [6]) Compt. rend. 127, 963. — [7]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 31, 254; Chem. Centralbl. 1899, 1, 1237.

Temperatur vorwiegend in die Seitenkette. — Die sonstigen Ergebnisse der Arbeit liegen dem Gegenstande dieses Berichtes zu fern, um hier darauf eingehen zu können.

Die elektrolytische Reduction aromatischer Nitrokörper wurde auch im abgelaufenen Jahre wieder mehrfach bearbeitet. Zunächst ist zu erwähnen, dafs bei der Elektrolyse alkoholisch-alkalischer Lösungen von Nitrobenzol ohne Diaphragma kleine Mengen von Carbylamin auftreten[1]). Vermuthlich entstehen durch anodische Oxydation Zersetzungsproducte, welche sich sogleich an die durch Reduction gebildete Gruppe C_6H_5N anlagern, bevor zwei solche Gruppen zu Azobenzol zusammentreten können. In der That wurde unter ähnlichen Bedingungen auch aus Anilin Carbylamin erhalten.

Nach einem der Anilinölfabrik A. Wülfing in Elberfeld ertheilten Patent[2]) ist es zweckmäfsig, bei der elektrolytischen Darstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen die alkoholische Lösung der Nitroverbindungen, statt durch freies Alkali, durch Alkalisalze organischer Säuren leitend zu machen. — Dieselbe Firma erhielt durch elektrolytische Reduction von m-Nitroanilin m-Diamidohydrazobenzol, welches sich zu Diamidobenzidin, $(H_2N)_2 . C_6H_3 . C_6H_3 . (NH_2)_2$, umlagern läfst[3]). — Die elektrolytische Reduction des m-Nitrotoluols studirte A. Rohde[4]) und erhielt dadurch m-Azo- und m-Hydrazotoluol; letzteres konnte in das zugehörige Benzidin umgelagert werden. Analoge Ergebnisse hatten kurz vorher K. Elbs u. O. Kopp[5]) mit o- und p-Nitrotoluol erhalten.

Eine zusammenfassende Darstellung des gegenwärtigen Standes der Kenntnisse auf diesem Gebiete hat K. Elbs gegeben[6]). Bezüglich der Darstellung von Azo- und Hydrazokörpern auf diesem Wege zieht er auf Grund der bisherigen Erfahrung folgendes Facit: 1) Nitrobenzol und seine Homologen liefern Azoverbindungen, Nitronaphtalin dagegen nicht; 2) Nitrophenole geben keine Azoverbindungen; 3) Nitroanisole und Nitrophenetole liefern Azokörper; 4) ebenso die Nitrobenzoësäuren, Nitrobenzolsulfosäuren u. s. f.; 5) von Nitraminen liefern nur das m-Nitranilin, seine Abkömmlinge und seine Homologen Azokörper, o- und p-Nitranilin dagegen Diamine; beispielsweise entsteht aus p-Nitrodiphenylamin p-Amidodiphenylamin. — Die secundären Reactionen an der Anode und Kathode „stellen uns ein neues Reductionsmittel und ein neues Oxydationsmittel zur Verfügung, dessen Wirkungen wir viel genauer

---

[1]) Joh. Möller, Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 463. — [2]) D. R.-P. 100234 v. 4. Jan. 1898. — [3]) D. R.-P. 100233 v. 4. Jan. 1898. — [4]) Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 322. — [5]) Ibid. 5, 108. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 389.

regeln und dessen Leistung wir weit besser in der Hand haben, als bei irgend einem chemischen Reagens".

W. Löb hat seine im vorigen Berichte erwähnten Ergebnisse der elektrolytischen Reduction in Gegenwart von Formaldehyd[1]) durch Patente schützen lassen[2]).

Ueber die Analyse der Anilinöle und Anilinsalze haben A. Liebmann u. A. Studer ausführliche Mittheilungen gemacht[3]). Danach genügt für ersteres die Bestimmung von Wasser und Schwefel, sowie die Ermittelung der Dichte, des Siedepunktes und der Löslichkeit in Salzsäure. Die Reinheit der Salze läfst sich bis zu einem gewissen Grade schon aus der Krystallform beurtheilen. Zur quantitativen Bestimmung von Anilin, o- und p-Toluidin wird die Methode von Reinhardt empfohlen, welche darauf beruht, dafs Anilin 3 Atome Brom aufnimmt, die Toluidine aber nur 2 (vgl. oben die Bestimmung von Phenol und Kresolen). — Dasselbe Princip liegt den von M. François u. G. Denigès angegebenen Methoden zu Grunde[4]).

Zur Trennung isomerer Xylidine behandeln W. R. Hodkinson u. L. Limpach[5]) das Handelsproduct zunächst mit Essigsäure, wodurch das m-Xylidin, $CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1:3:4$, als Acetat ausgeschieden wird; aus dem Filtrate fällt Salzsäure das Chlorhydrat des p-Xylidins, $CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1:4:2$. Das Filtrat von diesem wird eingedampft und giebt beim weiteren Erhitzen ein Sublimat, das Chlorhydrat der Base $CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1:3:2$, während die Chlorhydrate der beiden o-Xylidine = 1, 2, 3 und 1, 2, 4 im Rückstande bleiben[6]); sie werden in Form ihrer Formylderivate getrennt. — Auch M. Busch[7]) hat gelegentlich einer später zu erwähnenden Arbeit Mittheilungen über die Trennung der technischen Xylidine gemacht.

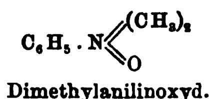
E. Bamberger u. Fr. Tschirner[8]) haben ihre Untersuchungen über die Oxydation des Anilins[9]) fortgesetzt. Wie berichtet, nahmen sie an, dafs als erstes Oxydationsproduct β-Phenylhydroxylamin entsteht; durch eine Abänderung der Methode ist es ihnen jetzt gelungen, die Realität dieses bisher hypothetischen ersten Stadiums der Reaction experimentell zu beweisen. Sie haben aber weiter die Frage erörtert, ob nicht zunächst durch Anlagerung von Sauerstoff ein labiles Anilinoxyd entsteht, welches sich aber sogleich in das tautomere β-Phenylhydroxylamin umlagert:

---

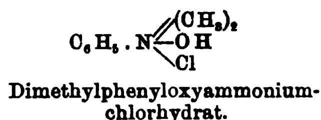
[1]) Jahrb. 8, 415 (1898). — [2]) D. R.-P. 99312, 100610 v. 17. Jan. 1897. — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 18, 110. — [4]) Journ. Pharm. Chim. [6] 9, 521; 10, 63; Chem. Centralbl. 1899, 2, 154, 406. — [5]) Proc. Chem. Soc. 15, 202. — [6]) Vgl. Fr. Ullmann, Jahrb. 8, 417 (1898). — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1008 (1899). — [8]) Ibid. 32, 342, 1675, 1882, 1903. — [9]) Jahrb. 8, 416 (1898).



In der That gelang es ihnen, die tertiären Amine in diesem Sinne zu oxydiren, wobei eine Umlagerung im obigen Sinne ausgeschlossen ist. Als Oxydationsmittel diente Wasserstoffsuperoxyd, welches auf Dimethylanilin schon in der Kälte einwirkt, besser aber bei 60 bis 70° unter energischer Rührung. Es entsteht so das Dimethylanilinoxyd, $C_6H_5 . N(CH_3)_2O$, von welchem ca. 90 Proc. der theoretischen Menge in Form seines gut krystallisirenden Pikrates isolirt werden konnten. Dieses wurde dann in das Chlorhydrat übergeführt, aus welchem durch Silberoxyd die Base in Freiheit gesetzt werden konnte. Dieselbe krystallisirt in farblosen, glasglänzenden, sehr hygroskopischen Prismen, welche bei 152 bis 153° schmelzen und sich spielend in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Chloroform, fast gar nicht in Aether und Petroläther lösen. Oberhalb des Schmelzpunktes verwandelt sie sich unter Gasentwickelung in Dimethylanilin. Ebenso wird sie durch Reductionsmittel in Dimethylanilin übergeführt. Die wässerige Lösung reagirt gegen Lackmus, Congo, Methylorange stark, gegen Curcuma schwach und gegen Phenolphtaleïn gar nicht alkalisch; die Base zieht nicht in bemerkbarer Weise Kohlensäure an. Sie bildet schön krystallisirte, in wässeriger Lösung sauer reagirende und bitter schmeckende Salze, deren Constitution und Beziehung zur freien Base aus folgenden Formeln ersichtlich wird:



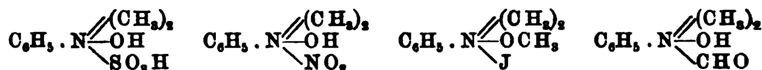
Dimethylanilinoxyd.



Dimethylphenyloxyammonium-chlorhydrat.

Aus Diäthylanilin, Dimethyl-p-toluidin, Dimethyl-o-toluidin wurden ähnliche Oxyde erhalten.

Wie Salzsäure, so verbindet sich auch schweflige und salpetrige Säure, Jodmethyl und Formaldehyd mit Dimethylanilinoxyd, wobei die Bildung der folgenden Additionsproducte angenommen wurde:



Sie konnten freilich in keinem Falle isolirt werden, wohl aber liefs sich auf ihre Bildung aus einer Reihe höchst merkwürdiger Umsetzungsproducte schliefsen. So wurde durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Dimethylanilinoxyd erhalten: Dimethylanilin, Dimethylanilin-o- und -p-sulfosäure, nebst einer kleinen Menge Dimethylamido-o-phenol, $C_6H_4 . N(CH_3)_2 . OH$.

Salpetrige Säure lieferte als Hauptproducte o- und p-Nitrodimethylanilin und außerdem ein wenig p-Nitrosodimethylanilin und Tetramethylbenzidin; Jodmethyl: Dimethylanilin, Trimethylphenylammoniumjodid, $C_6H_5.N(CH_3)_3J$, Dimethylanilinoxyd-Sesquijodid, $[C_6H_5.N(CH_3)_2O]_2J_3$, und Formaldehyd; das Additionsproduct mit Formaldehyd zerfällt in Ameisensäure und Dimethylanilin.

Das Dimethylanilinoxyd besitzt, im Gegensatze zu seiner Stammsubstanz, nicht den Charakter einer tertiären aromatischen Base. Es läßt sich mit Diazoniumsalzen nicht zu Azofarbstoffen combiniren; ebenso wenig kann es in Farbstoffe der Indamingruppe oder in Körper vom Typus des Malachitgrüns und des Krystallvioletts übergeführt werden; auch giebt es mit Formaldehyd kein Analogon des Tetramethyldiamidodiphenylmethans. — Eher als den aromatischen Aminen ist das Dimethylanilinoxyd den aliphatischen Aminen an die Seite zu stellen; sein eigentliches Gepräge aber erhält es durch die ausgesprochene Fähigkeit zu intramolekularen Atomverschiebungen, durch welche es sich von den Fettaminen wesentlich unterscheidet.

Das oben erwähnte o-Nitrodimethylanilin wurde dann noch in o-Amidodimethylanilin, $C_6H_4.NH_2.N(CH_3)_2$, und weiter in das bereits von Griefs dargestellte Dimethyl-o-amidophenol, $C_6H_4.OH.N(CH_3)_2$, übergeführt.

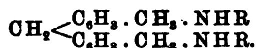
Die von den Verfassern im vorigen Jahre herbeigeführte Oxydation des Anilins zu Nitrosobenzol gelang H. Caro[1]) in noch glatterer Weise durch Einwirkung eines aus Kalium- oder Ammoniumpersulfat und concentrirter Schwefelsäure bestehenden Reagens auf Anilinwasser.

Zur Darstellung reiner tertiärer aromatischer Mono- und Diamine verwandelt J. Pinnow[2]) die primären Amine zunächst durch Erhitzen ihrer Chlorhydrate mit dem betreffenden Alkohol in die Chlorhydrate der quartären Ammoniumbasen, und spaltet aus diesen das Halogenalkyl durch Ueberhitzen mit Ammoniak ab. Die Versuche wurden angestellt mit den drei Phenylendiaminen, Benzidin, o-Amidophenol, p-Amidobenzoësäure und den Naphtylaminen.

Seit längerer Zeit ist es in technischen Kreisen bekannt, daſs die alkylirten Derivate des o-Toluidins, $o\text{-}C_6H_4.CH_3.NHR$ und $o\text{-}C_6H_4.CH_3.NR_2$, bei einer ganzen Reihe von Reactionen ein abnormes Verhalten zeigen. Die Ansichten hierüber gingen indessen vielfach aus einander[3]), weshalb in diesen Berichten die

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 845. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1401 (1899). — [3]) A. Weinberg, ibid. 25, 1610 (1892); A. Bernthsen, Jahrb. 2, 472 (1892); E. Bamberger, ibid. 5, 436 (1895); A. Rosenstiehl, Compt. rend. 115, 180 (1892).

Frage noch nicht im Zusammenhange besprochen werden konnte. Im letzten Jahre sind von verschiedenen Seiten Beobachtungen mitgetheilt worden, welche geeignet sind, ein klareres Bild zu gewinnen. Danach kann Folgendes als feststehend angenommen werden. Monoalkyl-o-toluidin reagirt mit Aldehyden wie ein tertiäres Amin, der Aldehydrest greift nicht, wie zu erwarten, am Stickstoff an, sondern im Benzolkerne: es entstehen Derivate des Ditolylmethans, z. B.:



$$CH_2<\begin{matrix}C_6H_3 . CH_3 . NHR \\ C_6H_3 . CH_3 . NHR.\end{matrix}$$

Die Leukobasen aus Monoalkyl-o-toluidin lassen sich ferner (im Gegensatze zu den analogen Derivaten aus Monoalkylanilin) leicht und glatt in die Carbinole, d. h. die Farbbasen der Malachitgrünreihe überführen.

Die zweifach alkylirten o-Toluidine verhalten sich dagegen wie Amine mit besetzter Parastellung: sie liefern keine Nitrosoverbindungen und keine p-Nitrokörper, condensiren sich nicht mit Aldehyden und kuppeln mit Diazoverbindungen jedenfalls nicht so leicht wie Dialkylanilin.

Die „pseudotertiäre“ Natur der secundären Basen ist, ebenso wie das negative Verhalten der tertiären, wahrscheinlich auf stereochemische Ursachen zurückzuführen; in der That fallen die Erscheinungen der zweiten Kategorie offenbar in das Gebiet der „sterischen Hinderungen“, von welchen das Estergesetz die bekanntesten Beispiele in sich schliefst.

Um Beiträge zu dieser Frage zu gewinnen, haben R. Gnehm u. E. Blumer[1]) die alkylirten o-Toluidine zum Gegenstande einer eingehenden Studie gemacht. Sie stellten eine Reihe von Salzen, Nitrokörpern und anderen Derivaten dar. Von den Ergebnissen ist besonders bemerkenswerth, dafs bei der Nitrirung des Acetmonomethyl-o-toluids, abweichend von dem entsprechenden Verhalten anderer Acetanilide, die Nitrogruppe zur Acetamidgruppe in m-Stellung tritt.

P. Friedlaender bestätigt in einer gemeinsam mit Dinesmann u. Brand publicirten Arbeit[2]) den Einflufs der o-ständigen Substituenten und fand, dafs andere Gruppen in der o-Stellung hierin der Methylgruppe durchaus gleichen. Verfasser weist auch — ähnlich wie dies schon Weinberg gethan — auf gewisse physikalische Abnormitäten hin: die o-substituirten Monoalkylaniline sieden zwar höher, als die entsprechenden primären Basen, beim Eintritt einer zweiten Alkylgruppe tritt aber regelmäfsig eine Erniedrigung des Siedepunktes ein, z. B.:

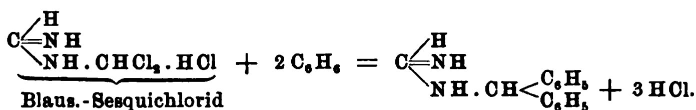
---

[1]) Liebig's Ann. 304, 87. — [2]) Monatsh. f. Chem. 19, 627.

o-Toluidin,	$C_6H_4.CH_3.NH_2$	Siedep.	198°
Methyl „	$C_6H_4.CH_3.NHCH_3$ . .	„	207°
Dimethyl „	$C_6H_4.CH_3.N(CH_3)_2$ . .	„	183°

Alkylderivate zweifach o-substituirter Aniline zeigen ähnliche physikalische und chemische Anomalien. Von den Derivaten des o-o-Xylidins, $C_6H_3.CH_3.NH_2.CH_3 = 1:2:3$, verhält sich das Monoalkylxylidin, trotz unbesetzter Parastellung, gegen Aldehyde und Diazokörper indifferent. — Dem gegenüber beobachtete M. Busch[1]), dafs bei einer Reihe von Umsetzungen derselben Base die Amidgruppe zwar träger reagirt, als in anderen Fällen, dafs aber die entsprechenden Derivate, — z. B. $C_6H_5.CH{=}N.C_6H_3(CH_3)_2$; $CS[NH.C_6H_3(CH_3)_2]_2$ u. s. f. — schliefslich in normaler Weise gewonnen werden konnten.

Durch Einwirkung von Blausäuresesquichlorid, 2CNH.3HCl, auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht nach einem den Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld ertheilten Patente[2]) ein Condensationsproduct, dessen Bildung und Constitution nach der Patentschrift folgendermafsen zu formuliren ist:



Durch stufenweise Behandlung mit Alkali geht dieser Körper in Formylbenzhydrylamin (I) und weiter in das freie, dem Benzhydrol entsprechende Benzhydrylamin (II)[3]) über:



Die Homologen des Benzols und die Phenoläther reagiren in analoger Weise.

J. Wolff[4]) hat eine Reaction zur Erkennung von Benzidin und Tolidin angegeben: sie besteht in dem Auftreten einer blauen Färbung beim Einbringen von Bleisuperoxyd oder Brom in die essigsaure Lösung. (Die Bildung eines blauen Niederschlages durch Versetzen wässeriger Benzidinlösungen mit Chromat- oder Ferricyanatlösung ist schon längst als empfindliche Benzidinreaction bekannt. Ref.)

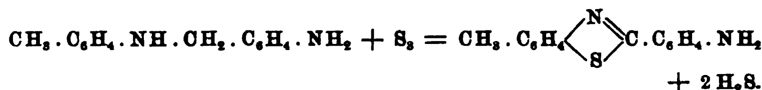
Eine Anzahl naphtylirter Benzidine haben V. Merz und

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1008 (1899). — [2]) D. R.-P. 103 858 vom 20. März 1898. — [3]) R. Leuckart u. E. Bach, Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2128 (1886). — [4]) Ann. Chim. anal. appl. 4, 263; Chem. Centralbl. 1899, 2, 569.

H. Strafser[1]) durch Erhitzen der Base mit α- bezw. β-Naphtol dargestellt und beschrieben.

Die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. haben ihr Verfahren zur Darstellung von p-Amidobenzylanilin[2]) auf die Gewinnung der Homologen dieser Base ausgedehnt[3]). Das durch Einwirkung von Formaldehyd auf p-Toluidin und Anilin entstehende Amidobenzyl-p-toluidin giebt beim Erhitzen mit Schwefel Dehydrothiotoluidin:



$$CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_4.NH_2 + S_3 = CH_3.C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.C_6H_4.NH_2 + 2\,H_2S.$$

Ueber die Haltbarkeit des diazotirten p-Nitranilins machte A. Buntrock[4]) eingehende Mittheilungen, aus denen hervorgeht, dafs sowohl die salzsaure, als die essigsaure Lösung desselben recht beständig ist, besonders wenn sie vor der Einwirkung des Lichtes geschützt wird. Vergleiche hierzu die Angaben von Hirsch über die Beständigkeit von Diazolösungen im ersten Jahrgange dieser Zeitschrift[5]). Für die Titration von Azocomponenten sind hiernach besonders die Diazoverbindungen des p-Toluidins und des p-Nitranilins geeignet. — Noch beständiger ist, wie L. Gattermann bei Gelegenheit einer gleich zu erwähnenden Arbeit mittheilte, die Diazoverbindung des o-Anisidins, $C_6H_4.OCH_3.NH_2$, welche selbst durch Erhitzen auf 100° nicht zersetzt wird.

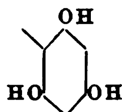
Ueber den Ersatz der Diazogruppe durch den Sulfinsäurerest hat L. Gattermann[6]) eine ausführliche Abhandlung publicirt und dadurch seine frühere kurze Mittheilung[7]) ergänzt. Eine beträchtliche Anzahl von Sulfinsäuren wurden durch die neue Methode dargestellt und vielfach durch Reduction in Thiophenole und durch Oxydation in Sulfosäuren übergeführt. So konnten besonders einige Sulfosäuren der Naphtalinreihe dargestellt werden, welche bisher nur schwierig oder gar nicht zu gewinnen waren. — Die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld haben ihrerseits das frühere, den Gegenstand betreffende Patent[8]) durch ein Zusatzpatent ergänzt[9]), nach welchem das zur Herbeiführung der Umsetzung erforderliche Kupfer durch Kupferoxydul, bezw. Kupferoxydulhydrat oder direct durch Cuprosulfit ersetzt werden kann.

---

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 60, 159. — [2]) Jahrb. 6, 406 (1896). — [3]) D. R.-P. 104 230 v. 13. März 1898. — [4]) Leipz. Monatsh. f. Text.-Ind. 1898, S. 608; Chem. Centralbl. 1899, 1, 913. — [5]) Jahrb. 1, 420, (1891). — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1136 (1899). — [7]) Jahrb. 7, 399 (1897). — [8]) Ibid. 8, 418 (1898). — [9]) D. R.-P. 100 702 v. 22. Sept. 1897.

o- und p-Toluolsulfosäure lassen sich nach C. Fahlberg[1] nahezu vollständig in Form ihrer Zink- oder Magnesiumsalze trennen in Folge der Schwerlöslichkeit der p-Sulfonate.

Phloroglucin kann nach L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.[2] aus den mineralsauren Salzen des 1, 3, 5-Triamidobenzols oder der 1, 2, 4, 6-Triamidobenzoësäure durch Erhitzen mit Wasser auf 100° erhalten werden. Die Reaction ist auch auf die Homologen der Ausgangskörper anwendbar und führt dann zu homologen Phloroglucinen. — In Folge der Stellung seiner Hydroxylgruppen (1 : 3 : 5) könnte das bisher sehr kostspielige Phloroglucin, ähnlich dem Resorcin, als Farbstoffcomponente eine Rolle spielen und auch sonst vielfach synthetische Verwendung finden, da in ihm die für die meisten Condensationen in Betracht kommende o- und p-Stellung gegenüber den OH-Gruppen direct vorgezeichnet ist:



Das m-Amidophenol, welches im Gegensatze zu der isomeren o- und p-Verbindung noch wenig untersucht wurde, haben Richard Meyer u. W. Sundmacher[3] eingehend studirt. Zur Darstellung fanden sie das von der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel angegebene Verfahren[4] sehr geeignet, welches in der Zerlegung der m-Amidobenzolsulfosäure (Metanilsäure) durch schmelzendes Aetznatron besteht. Voraussetzung für ein gutes Gelingen ist aber die Anwendung eines möglichst reinen Ausgangsmaterials. Man erhält so das m-Amidophenol in guter Ausbeute und kann es leicht durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser oder Toluol reinigen. Es ist im freien Zustande viel beständiger als seine Isomeren. — Verff. stellten eine Anzahl Harnstoffderivate des m-Amidophenols dar; ferner Condensationsproducte mit Aethyloxalat. Mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure erhitzt, liefert es das einfachste Rhodamin (s. den Abschnitt Di- und Triphenylmethanfarbstoffe); wirkt es dagegen in heifser Toluollösung auf Phtalsäureanhydrid ein, so entsteht m-Oxyphtalanilsäure, $COOH.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.OH$. Analog reagirt es mit anderen Säureanhydriden.

Wie zu erwarten, bildet das m-Amidophenol leicht Azofarbstoffe. Versetzt man die Lösung des Chlorhydrates mit Natriumnitrit, so reagirt es ungefähr wie m-Phenylendiamin. Mit p-Diazo-

---

[1] D. R.-P. 103 299 v. 11. März 1898; 103 943 v. 25. April 1895 (?). — [2] D. R.-P. 102 358 v. 28. Dec. 1897; 103 683 v. 21. Mai 1898. — [3] Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2112 (1899). — [4] D. R.-P. 44 792 v. 18. März 1888.

benzolsulfosäure kuppelt es sowohl in saurer als alkalischer Lösung; letztere giebt eine besonders kräftige Reaction.

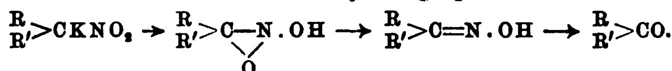
Ziemlich zahlreich sind die Arbeiten über aromatische Aldehyde. Zur Darstellung derselben aus den Homologen des Benzols werden bisher in der Technik ausschliefslich die in der Seitenkette chlorirten Derivate benutzt, welche durch Oxydation mehr oder weniger leicht in die entsprechenden Aldehyde übergeführt werden können. Eine directe Oxydation der Methylgruppe zur Aldehydgruppe war bisher technisch nicht möglich. Nach einem Patente der Soc. Chim. des Mines du Rhône anct. Gilliard, P. Monnet et Cartier in Lyon [1]) gelingt dies aber bei Anwendung von gefälltem Mangansuperoxyd in schwefelsaurer Lösung. So wurde aus Toluol direct Benzaldehyd erhalten:



$$C_6H_5 . CH_3 \longrightarrow C_6H_5 . CHO.$$

In entsprechender Weise lassen sich auch andere Aldehyde darstellen, u. a. der für die Indigosynthese wichtige o-Nitrobenzaldehyd.

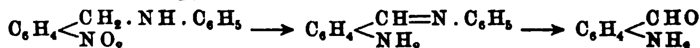
Eine allgemeine Methode zur Darstellung von Aldehyden (und Ketonen) der Methan- und Benzolreihe ist von M. Konowaloff aufgefunden worden [2]). Die aliphatischen Nitroverbindungen bezw. die in der Seitenkette nitrirten Benzolhomologen werden in Form ihrer Kaliumsalze durch Zinnchlorür in rauchend salzsaurer Lösung reducirt. Die Nitroverbindung geht unter dem Einflusse der Salzsäure zunächst in die Isonitroverbindung über, welche dann zu dem Oxim reducirt wird; aus letzterem kann durch Kochen mit Säuren das Keton oder der Aldehyd abgespalten werden:



$$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}{>}CKNO_2 \rightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}{>}C\!-\!N.OH \ (\text{C und N über O verbunden}) \rightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}{>}C{=}N.OH \rightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}{>}CO.$$

Phenylnitromethan, $C_6H_5 . CH_2NO_2$, liefert so Benzaldehyd, $C_6H_5 . CHO$; ebenso wurden aus m- und p-Xylol, aus Mesitylen und Tertiärbutyltoluol die entsprechenden homologen Aldehyde erhalten. Diejenigen Aldehyde, deren m-Stellung besetzt ist, gehen bei der Kernnitrirung in o-Nitroaldehyde über, aus welchen mit Aceton und Alkali die Homologen des Indigos entstehen.

o- und p-Amidobenzaldehyd und ihre Homologen erhielten die Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. [3]), indem sie die o- und p-Nitrobenzylaniline in der Wärme mit Schwefelalkali behandeln, wobei zunächst die Amidobenzylidenbasen entstehen, welche leicht in den Aldehyd und das Amin gespalten werden können:

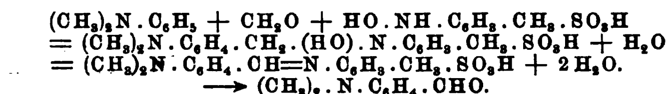


$$C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 . NH . C_6H_5}{NO_2} \longrightarrow C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH{=}N . C_6H_5}{NH_2} \longrightarrow C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CHO}{NH_2}$$

[1]) D. R.-P. 101 221 v. 23. Sept. 1897. — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 960; 31, 54; Chem. Centralbl. 1899, 1, 597, 1074. — [3]) D. R.-P. 99 542; 100 968 v. 5. Nov. 1897.

Wird die Zerlegung der Benzylidenbasen durch Säuren bewirkt, so entstehen die Polymerisationsproducte der Amidoaldehyde; die Polymerisirung wird vermieden, wenn die Spaltung durch Kochen mit Wasser herbeigeführt wird. Es ist aber nöthig, den gebildeten Aldehyd durch Abdestilliren mit Wasserdampf oder durch Binden an Bisulfit sogleich der Einwirkung des abgespaltenen Amins zu entziehen, weil sonst eine theilweise Rückbildung der Benzylidenverbindung eintritt.

J. R. Geigy u. Co. in Basel[1]) haben aromatische Paraamidoaldehyde synthetisch erhalten, indem sie auf ein primäres, secundäres oder tertiäres Amin mit freier p-Stelle oder die Sulfosäure eines solchen gleichzeitig Formaldehyd und ein aromatisches Hydroxylaminderivat oder dessen Sulfosäure einwirken liefsen. Es entstehen so zunächst Anhydroverbindungen der betreffenden Aldehyde, welche aber leicht in ihre Componenten gespalten werden können, z. B.:



$$(CH_3)_2N.C_6H_5 + CH_2O + HO.NH.C_6H_3.CH_3.SO_3H$$
$$= (CH_3)_2N.C_6H_4.CH_2.(HO).N.C_6H_3.CH_3.SO_3H + H_2O$$
$$= (CH_3)_2N.C_6H_4.CH{=}N.C_6H_3.CH_3.SO_3H + 2H_2O.$$
$$\longrightarrow (CH_3)_2.N.C_6H_4.CHO.$$

So wurden eine ganze Reihe bisher nicht bekannter p-Amidoaldehyde dargestellt und beschrieben, wie der oben formulirte Dimethyl-p-amidobenzylaldehyd u. a. m. — Dabei ist es nicht nöthig, die aromatischen Hydroxylamine fertig gebildet anzuwenden, sondern sie können im status nascendi zur Wirkung gelangen, indem man ein Gemisch von Nitrokörper, Amin oder Formaldehyd in Gegenwart einer Säure reducirt.

L. Gattermann hat sein Verfahren zur Synthese aromatischer Oxyaldehyde[2]) gemeinsam mit mehreren Schülern weiter ausgearbeitet[3]). In vielen Fällen konnte die Umsetzung der Blausäure und Salzsäure mit den Phenolen statt durch Aluminiumchlorid durch Chlorzink herbeigeführt werden oder es bedurfte, wie beim Resorcin, Orcin und Phloroglucin, überhaupt keines Condensationsmittels. Auch konnte das in den früheren Fällen als Lösungsmittel verwendete Benzol vortheilhaft durch Aether ersetzt werden. In mehreren Fällen gelang es schliefslich, die primären Reactionsproducte, die salzsauren Aldimide, krystallisirt zu gewinnen. Bei allen diesen Synthesen tritt die Aldehydgruppe in p-Stellung zu einer Hydroxylgruppe, sofern diese frei ist. Dargestellt wurden: Resorcylaldehyd, $C_6H_3(OH)_2.CHO$;

---

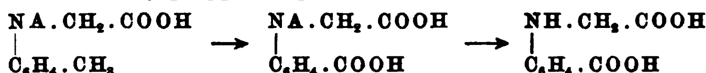
[1]) D. R.-P. 103578 v. 9. Jan. 1898; 105103 v. 29. Juli 1898; 105105 v. 11. Dec. 1898. — [2]) Jahrb. 7, 402 (1897); 8, 419 (1898). — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 278, 284, 287, 289 (1899); Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld, D. R.-P. 99568 v. 10. August 1897; 101333 v. 20. März 1898.

Orcylaldehyd, $C_6H_2.CH_3(OH)_2CHO$, Phloroglucinaldehyd, Pyrogallolaldehyd, Oxyhydrochinonaldehyd, $C_6H_2(OH)_3CHO$, sowie die Aldehyde des α- und β-Naphtols, $C_{10}H_6.OH.CHO$. — Der Pyrogallolaldehyd wurde zur Synthese des Daphnetins benutzt; der Oxyhydrochinonaldehyd zu der des Aesculetins; schliefslich wurde mittelst des aus Oxyhydrochinontrimethyläther erhaltenen Aldehyds das Asaron synthetisch dargestellt.

Die Darstellung von m-Oxy-o-sulfobenzaldehyd gelingt nicht durch directe Sulfirung des m-Oxybenzaldehyds, wohl aber, wenn man letzteren in Form seiner Benzylidenverbindung anwendet [1]). Die sulfirte Benzylidenverbindung kann leicht gespalten werden. — Das Product dient zur Darstellung von Farbstoffen der Patentblaugruppe [2]).

C. Fahlberg [3]) verwerthet die bei der Saccharinfabrikation auftretenden Sulfoderivate der Benzoësäure, indem er sie durch Behandlung mit überhitztem Wasserdampf bei Gegenwart überschüssiger concentrirter Schwefelsäure in Benzoësäure überführt. Letztere wird glatt und leicht in reinem Zustande erhalten, während dem aus gechlortem Toluol dargestellten Producte gechlorte Benzoësäuren hartnäckig anhaften.

Die für die Indigosynthese wichtige Phenylglycin-o-carbonsäure erhielten die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [4]), indem sie die Acetylverbindung des o-Tolylglycins zu Acidylphenylglycin-o-carbonsäure oxydirten, und aus dieser die Acidylgruppe abspalteten:



Ziemlich zahlreich waren die Untersuchungen in der Naphtalinreihe. H. Tryller [5]) giebt an, dafs Salpetersäure vom spec. Gew. 1,25, welche Naphtalin an sich selbst beim Erwärmen nicht angreift, dasselbe glatt in α-Nitronaphtalin überführt, wenn man gleichzeitig einen elektrischen Strom einwirken läfst (?). — E. Nägeli [6]) hat versucht, ob es nicht möglich ist, die Nitrirungsbedingungen des Naphtalins so abzuändern, dafs statt des α-Nitronaphtalins die β-Verbindung entsteht, erhielt aber stets den α-Körper.

Eine gröfsere Untersuchung über isomere Naphtalinderivate führte P. Friedlaender in Gemeinschaft mit mehreren Schülern aus [7]). Durch dieselbe ist die Kenntnifs dieser Verbindungen

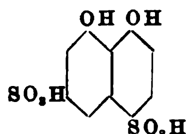
---

[1]) Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld, D. R.-P. 105006 v. 3. April 1898. — [2]) Jahrb. 6, 441 (1896); 7, 427 (1897); 8, 437 (1898). — [3]) D. R.-P. 101682 v. 25. April 1895. — [4]) D. R.-P. 102893 v. 17. Febr. 1898. — [5]) D. R.-P. 100417 v. 10. März 1897. — [6]) Bull. soc. chim. Paris [3] 21, 786. — [7]) Mitth. d. Technol. Gewerbemuseums in Wien [2] 8, 309, 312, 316, 324.

wesentlich bereichert worden; insbesondere wurden mehrere in der Patentliteratur figurirende Körper näher charakterisirt.

H. Erdmann[1]) stellte die 1,3,5-Naphtalintrisulfosäure dar und machte nähere Angaben über ihre Eigenschaften und ihre Salze.

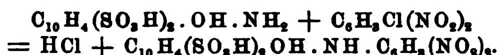
Derselbe erwähnte ferner die der 1,8-Amidonaphtolsulfosäure K[2]) entsprechende „Dioxy-K-säure"



welche von der Firma Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. zur Darstellung von Azofarbstoffen — Biebricher Säureviolett — benutzt wird[3]).

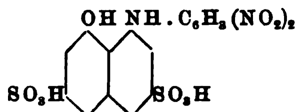
Ch. Rudolph[4]) stellte durch Einwirkung von Chlor auf verschiedene Mono- und Disulfosäuren des Naphtalins gechlorte Naphtalinsulfosäuren dar und führte sie weiter in Amido- und Oxynaphtalinsulfosäuren über.

Die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel[5]) erhielt durch Umsetzung von Aminonaphtolsulfosäuren mit nitrirten Halogenalphylderivaten eine Reihe von Nitroalphylaminonaphtolsulfosäuren, z. B.:



$$C_{10}H_4(SO_3H)_2 . OH . NH_2 + C_6H_3Cl(NO_2)_2$$
$$= HCl + C_{10}H_4(SO_3H)_2OH . NH . C_6H_3(NO_2)_2.$$

In diesen Verbindungen ist die Hydroxyl- und die Nitroalphylaminogruppe auf die beiden Benzolkerne des Naphtalins vertheilt, z. B.:

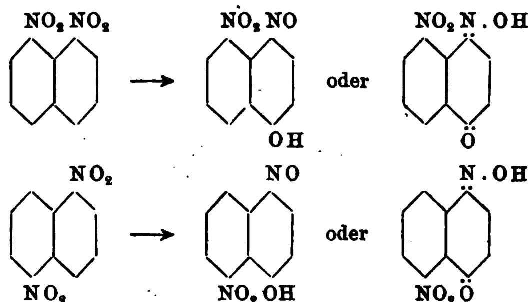


Während nun die nichtalphylirten Körper dieser Art in beiden Benzolkernen einen Diazorest aufnehmen können, hat durch den Eintritt des aromatischen Radicals in die Aminogruppe der basische Benzolkern seine Kuppelungsfähigkeit verloren, dagegen bleibt die Combinationsfähigkeit im hydroxylirten Kerne erhalten. Die neuen Derivate liefern daher, im Gegensatze zu den Aminonaphtolsulfosäuren, aus denen sie entstehen, in saurer oder alkalischer Lösung combinirt, nur eine Reihe von Azofarbstoffen, und es treten auch

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3186. — [2]) Jahrb. 8, 421 (1898). — [3]) Chem. Ind. 23, 6. — [4]) D. R.-P. 101349 v. 2. April 1898; 103983 v. 6. Juni 1898; 104902 v. 4. Sept. 1898. — [5]) D. R.-P. 101286 v. 20. Juni 1897.

nur gleiche Moleküle der Tetrazoverbindungen, oder der sogenannten Zwischenproducte und der Nitroalphylaminonaphtolsulfosäure in Reaction. — Zur Condensation verwendet wurden einerseits verschiedene Aminonaphtolmono- und -disulfosäuren; andererseits Chlor-(Brom-) dinitrobenzol, Chlornitrobenzaldehyd, Pikrylchlorid, Chlornitrobenzolsulfosäure. Die Condensationsproducte bilden in Form ihrer Natriumsalze meist rothbraune Krystallpulver; mit Tetrazodiphenyldisulfosäure gekuppelt geben sie rothbraune bis blauschwarze Farbstoffe.

Die vor einigen Jahren von der Bad. Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. aus 1,5- bezw. 1,8-Dinitronaphtalin durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure dargestellten, in Alkali mit gelber Farbe löslichen Körper[1]) sind von C. Graebe näher untersucht worden[2]). Es ergab sich, dafs sie dieselbe Zusammensetzung besitzen wie die Ausgangskörper, also durch eine intramolekulare Umlagerung aus dieser hervorgehen. Es entstehen so das 5,1,4- und 8,1,4-Nitronitrosonaphtol bezw. die betreffenden Nitro-α-naphtochinonoxime. Wahrscheinlich erfolgt die Bildung durch Wanderung eines Sauerstoffatoms:



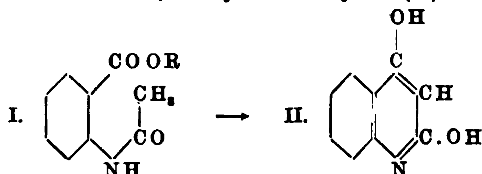
Dieselbe Umlagerung beobachtete vor einiger Zeit P. Friedlaender an der 1, 3, 8 - Nitronaphtalindisulfosäure[3]). Er hat inzwischen auch seinerseits die Beobachtungen Graebe's bestätigt, und ferner die beiden Nitronitrosonaphtole durch Ferricyankalium zu den entsprechenden Dinitronaphtolen oxydirt[4]). Diese besitzen nur sehr schwachen Farbstoffcharakter, dagegen färben die aus ihnen durch Nitriren entstehenden Trinitronaphtole Wolle intensiv mit den Nüancen von Naphtolgelb. Verf. machte auch Angaben über bequemere Darstellung des 1,5- und 1,8-Dinitronaphtalins[5]).

---

[1]) Jahrb. 7, 406 (1897). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2876 (1899). — [3]) Jahrb. 5, 419 (1895). — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3528. — [5]) Vergl. Jahrb. 6, 410 (1896).

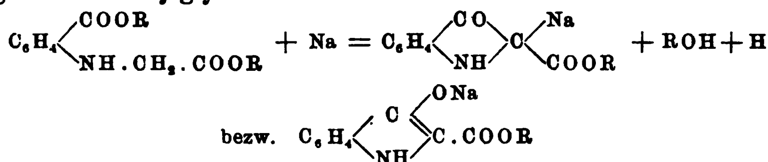
Mehrere Derivate des α- und β-Naphtochinons stellte die Actienges. f. Anilinfabr. in Berlin[1]) dar, um sie zur Erzeugung von Farbstoffen durch Condensation mit Hydrazinen oder o-Diaminen etc. zu verwenden. So aus 2-Oxy-α-naphtochinon die 2-Oxy-α-naphtochinon-3-sulfosäure, $C_{10}H_4O_2.SO_3H.OH$; aus β-Naphtochinon-4-sulfosäure ein Nitrooxy-α-naphtochinon, $C_{10}H_4O_2.NO_2.OH$ und das 2-Oxy-β-naphtochinon, $C_{10}H_5O_2.OH$.

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[2]) erhielten durch Erhitzen von Acetanthranilsäureester (I) in Toluol mit fein zertheiltem Natrium einen weifsen pulverigen Körper, der sich weiter in γ-Oxycarbostyril (II) überführen läfst:



Analog entsteht aus Acetamidoisophtalsäureester γ-Oxycarbostyrilcarbonsäureester. Die Producte dieser Ringschliefsung sind von Interesse wegen ihrer Beziehungen zum Isatin und können daher für die Synthese der Indigofarbstoffe in Betracht kommen.

Dem gleichen Zwecke dient ein Patent derselben Firma, betreffend die Darstellung von Indoxylcarbonsäureestern[3]). Man läfst metallisches Natrium oder Natriumalkoholat auf die in Benzol gelösten Phenylglycin-o-carbonsäureester einwirken:



Die Farbstoffe.

Allgemeines.

Literatur. Dem zweiten Bande von Heumann-Friedlaender's Anilinfarben, über dessen Erscheinen im vorigen Jahre berichtet werden konnte[4]), ist rasch als weitere Fortsetzung die

[1]) D. R.-P. 99759, 100611, 100703 v. 12. Nov. 1897. — [2]) D. R.-P. 102894 v. 29. Juli 1898. — [3]) D. R.-P. 105495 v. 24. Dec. 1897. — [4]) Jahrb. 8, 422 (1898).

erste Hälfte des dritten Bandes gefolgt. Dieselbe enthält auf 800 Seiten die chronologisch geordneten, auf die Erzeugung von Azofarbstoffen ertheilten Patente; in der zweiten Hälfte soll dann die Patentliteratur bis zum neuesten Datum fortgeführt werden, sowie weitergehende wissenschaftliche und technische Erörterungen, nebst specieller Beschreibung der einzelnen Farbstoffe folgen. — H. Rupe hat eine Chemie der natürlichen Farbstoffe herausgegeben, welche angesichts der bedeutenden Erweiterung unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete einem unzweifelhaften Bedürfnisse entspricht. Das 332 Seiten starke Werk ist, ebenso wie das vorige, im Vieweg'schen Verlage erschienen, und bildet zugleich einen Theil von Bolley-Engler's Handbuch der chemischen Technologie. — J. Formánek hat in einem gröfseren Werke (Berlin, Jul. Springer's Verlag) versucht, die wichtigsten organischen Farbstoffe so scharf spectralanalytisch zu charakterisiren, dafs es möglich sein soll, sie auf diesem Wege sicher nachzuweisen. Zu diesem Behufe sind die Farbstoffe nach ihrem spectroskopischen Verhalten in Gruppen getheilt und dann die Spectren jedes einzelnen genau beschrieben. Die Ergebnisse der spectroskopischen Messungen sind ziffernmäfsig in Tabellen, und dann graphisch in einer grofsen Anzahl von Tafeln niedergelegt. In dem allgemeinen Theile ist die angewandte Methode eingehend dargelegt.

In einem auf der Naturforscherversammlung in München gehaltenen Vortrage über die Umwandlungen der Ammoniumhydrate[1]) besprach A. Hantzsch u. A. die Natur der freien Farbbasen. Setzt man zu der wässerigen Lösung des Chlorhydrates von Hexamethyl-p-Rosanilin (Krystallviolett) Aetznatron, so entsteht anfangs eine äufserst stark alkalische elektrolytisch dissociirte Lösung; sie enthält die Ammoniumbase des Hexamethylvioletts, welche sich erst allmälig zu dem Carbinol isomerisirt. Hantzsch formulirt den Vorgang folgendermafsen:



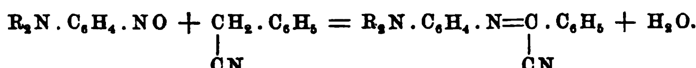
Er läfst sich an der Base des Krystallvioletts besonders gut beobachten; die grünen Ammoniumbasen der tetraalkylirten Diamidotriphenylmethanreihe sind dagegen nur vorübergehend nachzuweisen. — Aehnlich verhält sich das Auraminchlorhydrat gegen Natron. — Von den meisten Azinfarbstoffen deriviren beständige, sich nicht ionisirende echte Ammoniumbasen, z. B. vom Safranin und vom Methylenblau; das Flavindulin[2]) ist dagegen sicher eine „Pseudobase“.

Intensiv gefärbte, meist sehr schön krystallisirende Körper

---

[1]) Chem.-Ztg. 23, 846. — [2]) Jahrb. 5, 497 (1895); 8, 462 (1898).

erhielten P. Ehrlich und Fr. Sachs[1]) durch Condensation aromatischer Nitrosoverbindungen mit Methylenderivaten, z. B. aus Nitrosodimethylanilin und Benzylcyanid:

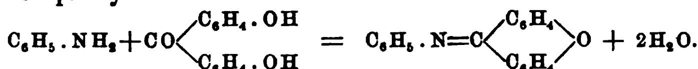


Der Körper bildet centimeterlange, bläulich schimmernde, orangerothe Nadeln; ähnliche Verbindungen wurden durch Condensation von Benzylcyanid und von p-Nitrobenzylcyanid mit Nitrosodiäthylanilin erhalten. Die Reaction, welche an die Bildung von Azokörpern aus Nitrosobenzol und primären Aminen erinnert[2]), ist übrigens einer Ausdehnung auf sehr verschiedenartige Körperklassen fähig, worüber aber erst nähere Mittheilungen abzuwarten sind. — Auf die chromophore Natur der den neuen Verbindungen nahestehenden Benzylidenkörper hat kürzlich R. Möhlau hingewiesen[3]).

Den vor einigen Jahren von L. Gattermann entdeckten gefärbten Thioketonen[4]) haben sich einige weitere Schwefelverbindungen von starkem Färbevermögen angereiht. C. Graebe, welcher schon früher auf synthetischem Wege das Thioxanthon (I) erhalten hatte[5]), stellte nun auch das isomere Xanthion (II) dar[6]):



Er erhielt durch Einwirkung von Anilin auf 2,2-Dioxybenzophenon Xanthophenylimin:



Der Anilinrest wird aus dieser Verbindung durch Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung eliminirt, bezw. durch Schwefel ersetzt.

Richard Meyer[7]) erhielt denselben Körper durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Xanthon; in gleicher Weise aus Diphenylphtalid und Fluoran: Dithiodiphenylphtalid (I) und Dithiofluoran (II):



Während Thioxanthon gelb gefärbt ist, bildet das isomere Xanthion lange, im auffallenden Lichte stahlblaue, im durchfallenden

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2341 (1899). — [2]) Jahrb. 5, 426 u. 431 (1895). — [3]) Ibid. 8, 424 (1898). — [4]) Ibid. 5, 427 (1895). — [5]) Liebig's Ann. d. Chemie 263, 1 (1891). — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1678 u. 1688 (1899). — [7]) Mitgetheilt auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in München; Chem.-Ztg. 23, 843.

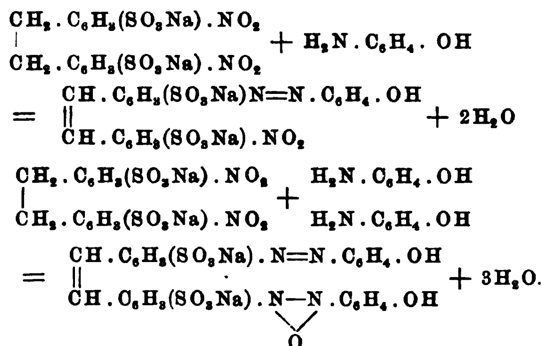
tief granatrothe Nadeln; beide lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv grüner Fluorescenz. Dithiodiphenylphtalid krystallisirt in ziegelrothen, Dithiofluoran in purpurrothen Nadeln; die Schwefelsäurelösung beider fluorescirt nicht.

Diese Thatsachen zeigen von Neuem, wie sehr die Thioketongruppe als Chromophor der Ketongruppe überlegen ist. Dasselbe erweist sich beim Eintritt von Schwefel an Stelle des Sauerstoffs in den Lactonring; während dieselbe Substitution im Pyronringe, wie die Vergleichung des Thioxanthons mit dem Xanthon lehrt, nur von geringem Einflusse auf die Farbe ist.

E. Blumer und G. Kölle machten Mittheilungen über Reactionen von neueren künstlichen Farbstoffen in Lösung und auf der Faser [1]).

Azoxyfarbstoffe.

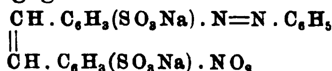
Gelbe bis rothgelbe, auf Baumwolle, Wolle und Seide direct ziehende Stilbenfarbstoffe erhielten J. R. Geigy u. Co. in Basel [2]) durch Condensation von 1 Mol. p-Dinitrodibenzyldisulfosäure mit 1 oder 2 Mol. eines p-Diamins oder p-Amidophenols und ähnlicher Verbindungen, wie p-Amidosalicylsäure in Gegenwart von Alkali, z. B.:



$$\begin{matrix} CH_2 . C_6H_3(SO_3Na) . NO_2 \\ | \\ CH_2 . C_6H_3(SO_3Na) . NO_2 \end{matrix} + H_2N . C_6H_4 . OH = \begin{matrix} CH . C_6H_3(SO_3Na)N{=}N . C_6H_4 . OH \\ \| \\ CH . C_6H_3(SO_3Na) . NO_2 \end{matrix} + 2H_2O$$

$$\begin{matrix} CH_2 . C_6H_3(SO_3Na) . NO_2 \\ | \\ CH_2 . C_6H_3(SO_3Na) . NO_2 \end{matrix} + \begin{matrix} H_2N . C_6H_4 . OH \\ H_2N . C_6H_4 . OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH . C_6H_3(SO_3Na) . N{=}N . C_6H_4 . OH \\ \| \\ CH . C_6H_3(SO_3Na) . N{-}N . C_6H_4 . OH \\ \diagdown\!\diagup \\ O \end{matrix} + 3H_2O.$$

Auch mit Dehydrothiotoluidinsulfosäure erfolgt Condensation, aber vorzugsweise im Verhältnifs gleicher Moleküle. Mit Monaminen entstehen grünstichig gelbe Baumwollfarbstoffe, wie



$$\begin{matrix} CH . C_6H_3(SO_3Na) . N{=}N . C_6H_5 \\ \| \\ CH . C_6H_3(SO_3Na) . NO_2 \end{matrix}$$

Die Constitution dieser Körper ist indessen nicht als festgestellt zu betrachten.

---

[1]) Lehne's Färberztg. 1899, S. 240, 258, 273, 288, 306, 326, 346, 364. — [2]) D. R.-P. 100613 vom 18. Juli 1897; 101760 vom 24. Aug. 1898; 105057 vom 19. Nov. 1897.

Azofarbstoffe.

Die Frage, ob die Oxyazokörper als wahre Azoverbindungen (I) oder als Hydrazone (II)



I. $C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.OH$ II. $C_6H_5.NH.N{=}C_6H_4{=}O$

aufzufassen sind [1]), wurde nach mehrjähriger Unterbrechung im abgelaufenen Jahre von verschiedenen Seiten wieder discutirt. Die vorgetragenen Ansichten können hier nur andeutungsweise wiedergegeben werden.

A. Hantzsch [2]) kam auf Grund einer, gemeinsam mit R. C. Farmer durchgeführten Untersuchung zu dem Schlusse, dafs alle sogenannten Oxyazokörper, sowohl die der o-, als die der p-Reihe, im freien Zustande Hydrazone sind; sie seien aber Pseudosäuren, d. h. ihre Salze sind echte Oxyazobenzole von der Formel $C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.ONa$. Folgendes sind die Hauptgründe für diese Auffassung. Das sogenannte freie Oxyazobenzol ist indifferent gegen Indicatoren und ist ein Nichtelektrolyt; es bildet auch bei Ausschlufs ionisirend wirkender Lösungsmittel kein Ammoniumsalz. Wäre die Verbindung wirklich Oxyazobenzol, so müfste sie bei dem stark negativen Charakter der Azogruppe sicher stärker als Phenol sein. — Umgekehrt entspricht das Natriumsalz in jeder Weise einem negativ substituirten Phenolsalz; es ist zwar von alkalischer Reaction und etwas hydrolysirt, aber doch aufserordentlich viel weniger als Natriumphenolat. — Der Uebergang der Hydrazon- in die Phenolform bei der Salzbildung wird durch die Annahme intermediärer Hydratbildung zu erklären gesucht.

W. Mc. Pherson [3]) dagegen erblickt in der Vergleichung der alkylirten und acylirten Phenylhydrazone verschiedener Chinone aus der o- und p-Reihe mit den freien Oxyazoverbindungen und deren Alkyl- und Acylderivaten ein Argument für die Ansicht, dafs alle p-Oxyazokörper, deren Salze, Alkyl- und Acylderivate wahre Azoverbindungen sind; in der o-Reihe betrachtet er die freien Oxyazokörper und ihre Acylderivate als Hydrazone, die Alkylderivate dagegen als Azoverbindungen.

J. T. Hewitt [4]) kommt bezüglich des Oxyazobenzols zu demselben Schlusse. Er erhielt durch Nitrirung mit verdünnter Salpetersäure daraus Benzolazo-o-nitrophenol, $C_6H_5.N{=}N.C_6H_3.NO_2.OH$. In Rücksicht auf die leichte Nitrirbarkeit der Phenole erblickt er hierin eine Stütze der Formel $C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.OH$. Verfasser beschreibt auch eine Anzahl von Salzen und anderen Derivaten des Benzolazo-o-nitrophenols.

---

[1]) Vergl. Jahrb. 6, 422 (1896). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3089 (1899). — [3]) Amer. Chem. Journ. 22, 364. — [4]) Proc. Chem. Soc. 15, 299; Journ. Chem. Soc. London 77, 99.

Zu direct entgegengesetzten Resultaten gelangte H. E. Armstrong[1]) bei der Bromirung des Oxyazobenzols. Das Brom trat in den sauerstofffreien Benzolkern, woraus Verfasser — in Uebereinstimmung mit den von Hantzsch vertretenen Ansichten — auf die Nichtphenolnatur des Oxyazobenzols schliefst.

Auch die Natur der fettaromatischen Azokörper war Gegenstand der Erörterung. Dieselben werden jetzt ziemlich allgemein als Hydrazone aufgefafst. E. Bamberger[2]) untersuchte die Frage hinsichtlich der sogenannten Nitroazoparaffine, und kommt für diese zu ähnlichen Ergebnissen wie Hantzsch für die rein aromatischen Oxyazokörper: danach sind auch hier die freien Farbstoffe Hydrazone (I), ihre Salze aber wahre Azokörper (und Isonitrosoverbindungen) (II):



C. Bülow[3]) bricht andererseits eine Lanze für die Azoformel des Benzolazoacetessigesters.

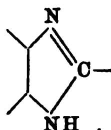
Von verschiedenen Seiten wurden Untersuchungen angestellt über den Einflufs substituirender Gruppen auf die Farbe der Azokörper. Ch. Gafsmann und R. Bernard[4]) fanden, dafs das aus p-Nitrodiazobenzol und β-Naphtol entstehende Roth durch Eintritt von Methyl in o-Stellung zur Azogruppe gelber wird, während die Methoxylgruppe in derselben Stellung die Farbe nach Blau zieht. — Fr. Reverdin und Fr. Düring[5]) stellten eine Reihe Chlor-, Brom- und Nitrophenetidine dar und benutzten sie zur Erzeugung von Azofarbstoffen. Unter den zahlreichen Einzelergebnissen sei hier angeführt, dafs bei den Combinationen der Diazokörper mit β-Naphtol die Einführung des Chloratoms die sonst durch die Amidogruppe bestimmte Nüance modificirt, und dies anscheinend um so stärker, je mehr es in deren Nachbarschaft steht.

Die Untersuchungen über die bei der Reduction von Azokörpern stattfindenden Vorgänge, welche von P. Jacobson seit einer Reihe von Jahren in so umfassender und erfolgreicher Weise durchgeführt wurden[6]), sind von ihm neuerdings besonders auf die p-substituirten Verbindungen ausgedehnt worden, welche sich ohne Weiteres nicht glatt in Benzidine überführen lassen[7]). In diesem Falle kann entweder unter Abspaltung des Substituenten doch ein Benzidin entstehen; oder es entsteht durch einfache Umlagerung

[1]) Proc. Chem. Soc. 15, 243. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2626 (1898). — [3]) Ibid. 32, 197 (1899); vergl. auch C. Bülow, ibid. 32, 2637 (1899). — [4]) Mon. scient. (4) 13, I, 406. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 152 (1899). — [6]) Jahrb. 2, 432 ff.; 3, 433 ff.; 4, 504; 5, 439 f. — [7]) Liebig's Ann. d. Chem. 303, 290.

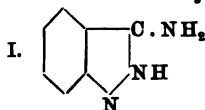
ein o-Semidin, ein p-Semidin oder eine Diphenylbase (Diphenylin). Diese vier Umlagerungen können sämmtlich neben einander verlaufen; oder es kann ein bestimmter Procefs derart die Oberhand gewinnen, dafs die übrigen zur Nebenreaction herabgedrückt werden, oder auch gänzlich fortfallen. Ein Eingehen auf die Einzelheiten der sehr umfangreichen Arbeit ist leider an dieser Stelle nicht möglich.

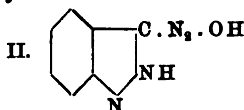
J. Pinnow und F. Wiskott[1]) stellten eine Anzahl von Benzimidazolazofarbstoffen dar, um den Einflufs der Constitution auf ihre Verwandtschaft zur Pflanzenfaser zu prüfen. Der Complex

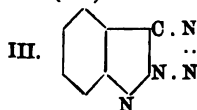


ertheilt bekanntlich den Azofarbstoffen, in denen er enthalten ist, ähnliche substantive Eigenschaften wie der Thiazolring[2]). Die Verfasser wurden nun durch ihre Untersuchungen zu folgenden Schlüssen geführt: Die Verwandtschaft der Farbstoffe zur Pflanzenfaser steigt mit der Anzahl der Azogruppen. Die im Benzimidazolring haftende Azogruppe erweist sich wirksamer als die in einem anderen Theile des Moleküls haftende; erstere erzeugt Farbstoffe mit ins Braune gehender Nüance, letztere mehr gelb- oder rothbraune Färbungen.

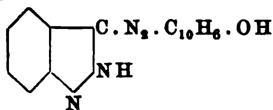
Eine neue Klasse von Azokörpern erhielt E. Bamberger[3]) durch Kuppelung der kürzlich von ihm entdeckten Diazoverbindungen des Amidoindazols[4]) mit den üblichen Azocomponenten. Das Iz-Amidoindazol[5]) (I) geht durch salpetrige Säure in Indazoldiazohydroxyd (II) über, welches durch Wasserabspaltung Anhydroindazoldiazohydroxyd oder Indazotriazolen (III) bildet:

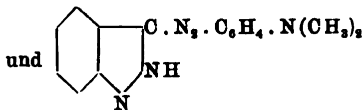






Letzteres giebt mit β-Naphtol bezw. Dimethylanilin die Combinationen



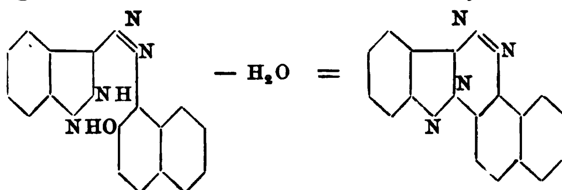
und


---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 898 (1899). — [2]) Vergl. Jahrb. 3, 436, 447 (1893); 5, 429 (1895); 6, 419, 432 (1896); 7, 421 (1898); 8, 424, 428, 430 (1898). — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1773 (1899). — [4]) Vergl. Kap.: Organ. Chem. — [5]) Die Bezeichnung Iz soll andeuten, dafs die Amidgruppe im Imidazolringe steht.

Beide Farbstoffe entstehen sofort krystallisirt und analysenrein. Das Indazolylazo-β-Naphtol bildet rothe, seidenglänzende Nadeln, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe lösen; es ist „stärker sauer, als man von einem β-Naphtolfarbstoff erwarten sollte", da es sich in 6 bis 7 proc. Natronlauge glatt auflöst. Indazolylazodimethylanilin scheidet sich aus Alkohol in dunkelgelben, diamantglänzenden, violettleuchtenden Nadeln ab; sein Chlorhydrat bildet schwerlösliche, dunkel stahlblaue, metallisch glänzende Nadeln, welche sich in heifser Salzsäure mit intensiv violetter Farbe lösen.

Der β-Naphtolfarbstoff erleidet beim Erhitzen mit einer Reihe von Lösungsmitteln eine sehr merkwürdige Anhydrisirung:



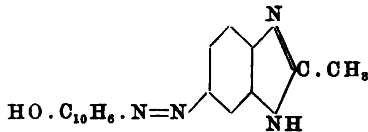
Das Indazolylazo-β-naphtolanhydrid bildet goldgelbe Nadeln, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe lösen. Der Körper ist sehr beständig, noch weit oberhalb seines hochgelegenen Schmelzpunktes stabil, mit ganz schwach basischen Eigenschaften ausgestattet, und im Gegensatze zu seiner Stammsubstanz in Benzol, Toluol, Xylol mit gelbgrüner Fluorescenz löslich. — Das homologe Dimethylindazolylazo-β-naphtol bildet gleichfalls ein Anhydrid, während einige Versuche, Benzolazo-β-naphtol zu einem entsprechenden Ringsystem zu anhydrisiren, resultatlos verliefen.

C. Bülow und H. Wolfs[1]) haben einige neue gemischte Disazofarbstoffe des Dimethyl-m-amidophenols dargestellt, besonders in Rücksicht auf die dabei vorkommenden Isomerien[2]). Diejenigen Combinationen, welche einen Diazobenzol- und einen α-Diazonaphtalinrest enthalten, lösen sich in concentrirter Schwefelsäure meist mit grüner Farbe, die Combinationen des β-Diazonaphtalins mit violetter.

R. Nietzki erhielt ein Patent auf die Darstellung basischer Azofarbstoffe aus Aethenylamidinen der Benzolreihe[3]). Die Anhydrobasen des asymmetrischen Triamidobenzols und Triamidotoluols geben in Form ihrer Diazoverbindungen mit β-Naphtol scharlachrothe Combinationen:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2775 (1899). — [2]) Jahrb. 8, 2775 (1898). — [3]) D. R.-P. 100880 v. 17. December 1897; vergl. oben S. 391, Pinnow und Wiskott.



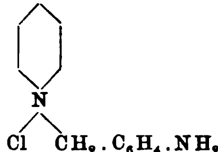
Sie bilden in Wasser leicht lösliche Salze und lassen sich auf Tanninbeize drucken und färben. Hier überwiegt der basische Charakter der Amidingruppe also bedeutend den schwach sauren des β-Naphtolrestes: vermuthlich ist dieser auch in der neutralen Chinonhydrazonform gebunden.

Durch Combination der unter bestimmten Bedingungen darstellbaren „Diazoazoverbindungen" von m-Phenylendiamin oder m-Toluylendiamin mit Amidonaphtolsulfosäure G erhielt W. Epstein[1]) gelbbraune Farbstoffe für Wolle und Halbwolle, welche auf der Faser diazotirt und mit β-Naphtol oder m-Phenylendiamin entwickelt noch an Kraft gewinnen. Bezüglich der Darstellung der erforderlichen „Diazoazoverbindungen" mufs auf die Patentbeschreibung verwiesen werden.

Auch im verflossenen Jahre wurden wieder Patente auf die Darstellung basischer Disazofarbstoffe für Halbwolle — „Janusfarben" — mittelst Amidoammoniumbasen ertheilt[2]). Angeführt sei aus denselben, dafs als Componenten Phenylmethylpyrazolon und Acetessiganilid nebst Homologen verwendet werden. — Aehnlich diesen färben Producte, welche aus Amidobenzylaminen hergestellt werden, die pflanzliche und thierische Faser in saurem Bade gleichmäfsig an[3]). Die Combination aus diazotirtem p-Amidobenzylamin und m-Toluidin nochmals diazotirt und mit β-Naphtol combinirt (I), färbt Halbwolle roth; diejenige aus p-Amidobenzylamin mit Benzolazoresorcin (II) bräunlich gelb; die aus o-Amidobenzyldiäthylamin, m-Toluidin und Phenylmethylpyrazolon (III) gelb, u. s. f.:

I. $H_2N.CH_2.C_6H_4.N{=}N.C_6H_3.CH_3.N{=}N.C_{10}H_6.OH$;
II. $H_2N.CH_2.C_6H_4.N{=}N.C_6H_2(OH)_2.N{=}N.C_6H_5$;
III. $(C_2H_5)N.CH_2.C_6H_4.N{=}N.C_6H_3.CH_3.N{=}N.C_3HN_2O.CH_3.C_6H_5$.

Ferner wurden Combinationen mittelst Amidobenzylpyridinchlorid:

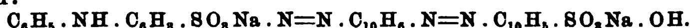


[1]) D. R.-P. 103660, 103685 v. 29. Jan. 1898. — [2]) Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M., D. R.-P. 100420 vom 31. Jan. 1897; 105319 v. 12. Dec. 1897; vergl. Jahrb. 7, 424 (1897); 8, 430 (1898). — [3]) Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M., D. R.-P. 99127 v. 3. Sept. 1896.

erzeugt, z. B. $C_5H_5NCl.CH_2.C_6H_4.N{=}N.C_{10}H_6.N{=}N.C_6H_3(NH_2)_2$, welche als Tanninfarbstoffe verwendet werden sollen, und gemischte Gewebe gleichmäfsig anfärben [1]).

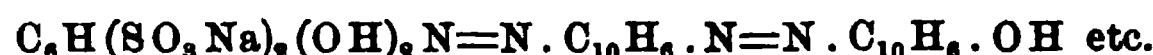
Neu ist auch die Anwendung der Perichlornaphtol-3,6-disulfosäure zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe [2]), z. B. die Combination aus p-Diazosulfanilsäure, α-Naphtylamin und der genannten Sulfosäure, $SO_3Na.C_6H_4.N{=}N.C_{10}H_6.N{=}N.C_{10}H_3(SO_3Na)_2.Cl.OH$, welche Wolle intensiv schwarz färbt. Im Allgemeinen wird die relativ blaustichige Nüance dieser Glieder der Naphtolschwarzgruppe hervorgehoben.

Schwarze secundäre Disazofarbstoffe erhielt auch die Actienges. f. Anilinfabr. in Berlin [3]) mittelst der Sulfosäuren des Amidodiphenylamins und seiner Homologen. Diese werden diazotirt und mit α-Naphtylamin combinirt. Nach 24stündigem Rühren hat sich ein indigblauer Farbstoff gebildet, welcher nochmals diazotirt und z. B. mit 1,4-Naphtolsulfosäure gekuppelt wird:



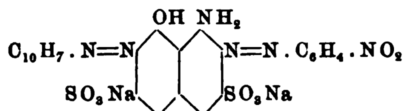
$$C_6H_5.NH.C_6H_3.SO_3Na.N{=}N.C_{10}H_6.N{=}N.C_{10}H_5.SO_3Na.OH.$$

Wie diese, so enthalten auch eine Reihe von Farbstoffen α-Naphtylamin in Mittelstellung, welche die Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh. [4]) mittelst Amidoresorcindisulfosäure darstellte. Diese giebt bei Einwirkung von salpetriger Säure eine rothgelbe, krystallinische Diazoverbindung von auffallender Beständigkeit [5]). Sie läfst sich mit gewissen Azocomponenten bei erhöhter Temperatur (50 bis 100°) und bei länger fortgesetzter Einwirkung zu Farbstoffen vereinigen. So entstehen aus Amidoresorcindisulfosäure, α-Naphtylamin, nochmaliges Diazotiren und Kuppeln mit Naphtolen und Naphtolsulfosäuren violette bis blaue und blauschwarze Wollfarbstoffe:



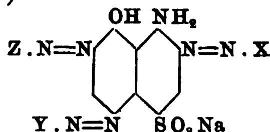
$$C_6H(SO_3Na)_2(OH)_2N{=}N.C_{10}H_6.N{=}N.C_{10}H_6.OH \text{ etc.}$$

Hierher gehört auch das Säureschwarzblau N von Kalle u. Co. aus 1,8-Amidonaphtol-3,6-disulfosäure H, combinirt einerseits mit Diazo-p-Nitranilin, andererseits mit α-Diazonaphtalin [6]):

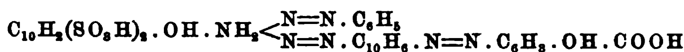


[1]) Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M., D. R.-P. 105202 v. 18. Febr. 1898. — [2]) L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M., D. R.-P. 99227 v. 10. Nov. 1894. — [3]) D. R.-P. 101274 v. 24. Jan. 1897. — [4]) D. R.-P. 104498 vom 5. August 1898. — [5]) Sie wurde früher für einen Azofarbstoff gehalten (F. Ulzer, Monatsh. f. Chem. 9, 1130 f., 1888). — [6]) Ch. Gafsmann, Mon. scient. 4 [13], II, 493.

Verwandt mit diesem sind die Trisazofarbstoffe, welche die Actienges. f. Anilinfabr. in Berlin aus der 1,8-Amidonaphtol-4-sulfosäure erhielt[1]):



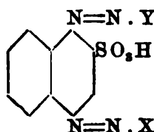
Das Chrompatentgrün von Kalle u. Co. ist nach H. Erdmann[2]) eine Combination der im vorigen Berichte[3]) erwähnten 1,8-Amidonaphtoldisulfosäure K:



$$C_{10}H_2(SO_3H)_2 . OH . NH_2 < \begin{matrix} N=N . C_6H_5 \\ N=N . C_{10}H_6 . N=N . C_6H_3 . OH . COOH \end{matrix}$$

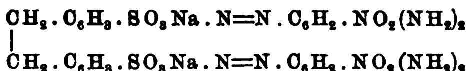
Von Azofarbstoffen der Diamingruppe sind die folgenden zu erwähnen.

Levinstein Limited, Crumpsall Vall Chemical Works in Manchester[4]) haben gefunden, dafs die 1,4-Naphtylendiamin-2-sulfosäure selbst durch überschüssige salpetrige Säure nicht in eine Tetrazo-, sondern nur in eine Diazoverbindung übergeführt wird; es lassen sich daher Disazofarbstoffe aus ihr nur in zwei auf einander folgenden Operationen gewinnen:



Ihre Färbungen variiren, je nach den gewählten Componenten, von Gelb über Blau bis Tiefschwarz.

Die Tetrazoverbindung der p-Diamidodibenzyldisulfosäure vereinigt sich mit 2 Mol. Nitro-m-phenylendiamin bezw. Nitro-m-toluylendiamin zu rein gelben substantiven Bauwollfarbstoffen[5]):

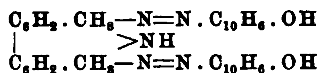


$$\begin{matrix} CH_2 . C_6H_3 . SO_3Na . N=N . C_6H_2 . NO_2(NH_2)_2 \\ | \\ CH_2 . C_6H_3 . SO_3Na . N=N . C_6H_2 . NO_2(NH_2)_2 \end{matrix}$$

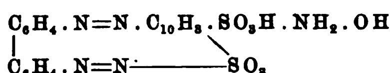
Einen tief violettschwarzen Azofarbstoff erzeugt man nach einem Patente der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[6]) auf der Faser durch Combination von Tetrazodimethylcarbazol[7]) mit β-Naphtol:

---

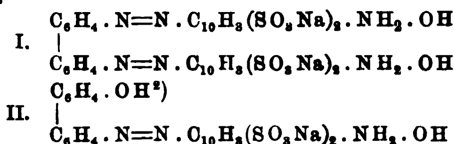
[1]) D. R.-P. 103926 v. 14. Febr. 1895. — [2]) Lehne's Färberztg. 1899, S. 358; Chem. Ind. 23, 7. — [3]) Jahrb. 8, 421 (1898). — [4]) D. R.-P. 102160 v. 20. Mai 1896. — [5]) Farbenfabriken vorm. Bayer u. Co. in Elberfeld, D. R.-P. 101861 v. 22. Jan. 1898. — [6]) D. R.-P. 103723 v. 19. März 1898. — [7]) Jahrb. 1, 425 (1891).



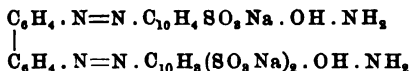
Durch Einwirkung von Alkali auf das aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. 1,8-Amidonaphtol-3,6-disulfosäure H entstehende Zwischenproduct, vermuthlich:



entsteht ein blauer substantiver Azofarbstoff, welcher besonders bei der Nachbehandlung mit Chromchlorid sehr echte Färbungen giebt. Ueber seine Constitution werden in der Patentschrift nur Vermuthungen ausgesprochen; doch ist er von Diaminblau (I) wie von der Combination aus p-Oxy-p-amidodiphenyl und H-Säure (II) verschieden [1]):

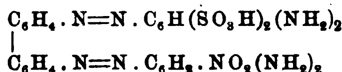


Hier seien auch zwei isomere Baumwollfarbstoffe erwähnt:



welche von der Firma L. Cassella u. Co. und Kalle u. Co. unter dem Namen Diaminschwarz BH bezw. Naphtamindiazotirschwarz in den Handel gebracht werden, und besonders zur Nachdiazotirung und Entwickelung auf der Faser geeignet sind. Ersterer ist die Combination Benzidin-γ-Säure-H-Säure; der zweite enthält statt der H-Säure die isomere K-Säure [3]).

Gelbrothe substantive Baumwollazofarbstoffe erhielt die Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh. [4]) durch Combination einer Tetrazoverbindung mit 1 Mol. m-Phenylendiamindisulfosäure und 1 Mol. Nitro-m-phenylen- oder toluylendiamin, z. B.:

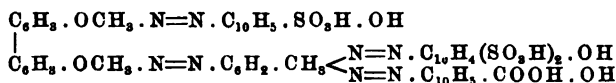


Zur Erzeugung von Azofarbstoffen wird neuerdings auch das Nitrobenzidin [5]) benutzt; H. Erdmann [6]) vermuthet in dem

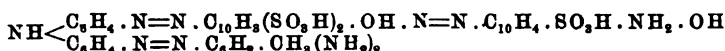
[1]) Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M., D. R.-P. 102898 v. 7. Juli 1896. — [2]) Vergl. Jahrb. 1, 429 (1891); 2, 443 (1892). — [3]) Jahrb. 8, 421 (1898). — [4]) D. R.-P. 105349 v. 10. Aug. 1898. — [5]) E. Täuber, Ber. d. d. chem. Ges. 23, 795 (1890). — [6]) Chem. Ind. 23, 8.

Salicinroth G der Firma Kalle u. Co. die Combination desselben mit Salicylsäure und β-Naphtol.

Vor einiger Zeit wurde dem Farbwerk Friedrichsfeld, Dr. P. Remy in Mannheim, die Darstellung von Polyazofarbstoffen geschützt, welche durch Combination von 1 Mol. Tetrazoverbindung mit einer Amido- oder Phenolsulfosäure und mit einer m-Phenylenoxaminsäure, weitere Diazotirung und Combination und schliesliche Abspaltung des Oxalsäurerestes entstehen[1]). Neuerdings hat die Firma das Verfahren dahin erweitert, dafs eine Amidogruppe der Farbstoffe diazotirt und nochmals gekuppelt wird, wodurch Tetrakisazofarbstoffe entstehen[2]), z. B.:



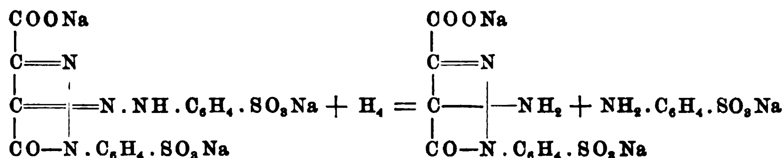
L. Cassella u. Co.[3]) stellten Polyazofarbstoffe dar mittelst der Tetrazoverbindung des p-Diamidodiphenylamins, z. B.:



Die Producte färben ungebeizte Baumwolle schwarz, sind säurebeständig und lassen sich durch Nachchromiren noch besser fixiren.

Hydrazonfarbstoffe.

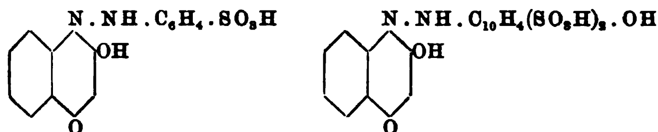
R. Anschütz[4]) hat eine zweite Abhandlung über die Constitution der Tartrazine[5]) veröffentlicht, in welcher er zunächst darauf hinweist, dafs W. Wislicenus und A. Jensen schon 1892 den Oxalessigester durch successive Einwirkung von Diazobenzolchlorid und Phenylhydrazin in das Osazon des Dioxobernsteinsäureesters und dieses durch Kochen mit Eisessig in den Phenylhydrazonketophenylpyrazoloncarbonsäureester übergeführt haben[6]). Verfasser spaltete das Tartrazin durch Reduction in Sulfanilsäure und „Aminotartrazinogensäure“:



[1]) Jahrb. 6, 433 (1896). — [2]) D. R.-P. 99126 v. 4. Oct. 1895. — [3]) D. R.-P. 105201 v. 15. Jan. 1895. — [4]) Liebig's Ann. d. Chem. 306, 1 (1899). — [5]) Vergl. Jahrb. 6, 436 (1896). — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 25, 3448 (1892); vergl. Jahrb. 8, 434 (1898).

Dafs der in den Hydrazonen enthaltenen Gruppe —CH=N— schwach chromophore Eigenschaften zukommen, wurde bereits im vorigen Jahre von R. Möhlau hervorgehoben[1]). Vor Kurzem haben nun E. Nölting und Hanzlik gefunden (noch nicht publicirt), dafs Körper von starker Färbung entstehen, welche Wolle und Seide in saurem Bade anfärben, wenn man in die Hydrazone eine Nitrogruppe einführt, sei es in den Aldehyd- oder in den Hydrazinrest. H. Labhardt und K. v. Zembrzuski[2]) haben die Kenntnifs dieser Gruppe von Farbstoffen durch Darstellung einer Anzahl von Derivaten secundärer Hydrazone erweitert, z. B. $C_6H_5 . CH_3 . N . N{=}CH . C_6H_4 . NO_2$ u. s. f.

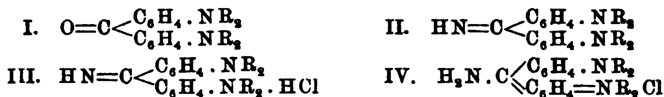
Gelbe und gelbrothe Farbstoffe erhielt die Actienges. f. Anilinfabr. in Berlin[3]) durch Einwirkung von Phenylhydrazinsulfosäure oder des Hydrazins der Amidonaphtoldisulfosäure H auf 2-Oxy-1,4-Naphtochinonsulfosäure. Abgesehen von der Stellung der Sulfogruppe im Naphtochinonreste müssen diesen Körpern folgende Formeln zukommen:



Uebrigens ist auch unentschieden, welches der beiden Chinonsauerstoffatome durch den Hydrazinrest ersetzt wird[4]). Aus Nitro-β-oxy-α-naphtochinon und Phenylhydrazinsulfosäure entsteht ein „kräftiger, klarer, gelber Farbstoff".

Di- und Triphenylmethanfarbstoffe.

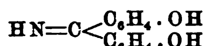
Das Auramin, welches durch Einwirkung von Salmiak auf das sogenannte Michler'sche Keton — Tetrametyldiamidobenzophenon (I) — entsteht, wurde bis zum Jahre 1893 nach Graebe als das Imid dieses Ketons betrachtet und demnach der freien Base und ihren Salzen die analogen Formeln II und III zugeschrieben. A. Stock[5]) hat dann für die letzteren die chinoide Formel IV aufgestellt, während er für die Base an der alten Formel II festhielt:



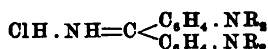
Er stützte sich dabei wesentlich auf die Darstellung eines Acetyl-

[1]) Jahrb. 8, 424 (1898). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3060 (1899). — [3]) D. R.-P. 101 918, 102 070, 102 071 v. 8. Jan. 1898. — [4]) Vergl. v. Kostanecki, Ber. d. d. chem. Ges. 22, 3163 (1889). — [5]) Jahrb. 3, 455 (1893).

phenyl-, eines Methylphenyl- und eines Diphenylauramins, sowie auf die Farblosigkeit der Auraminbase gegenüber den stark gefärbten Salzen. C. Graebe[1]) hat nun die früher von ihm vertretene Anschauung neuerdings vertheidigt. Er untersuchte die Imido- und Phenylimidoderivate des Benzophenons und fand eine grofse Analogie derselben mit dem Auramin. Auch das Imin des Dioxybenzophenons:

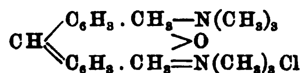


bildet gelbe Salze. Graebe glaubt deshalb, dafs die Auraminsalze eine entsprechende Constitution haben, doch mufs die Säure dann mit dem Iminstickstoff verbunden sein:



Die von Stock geltend gemachten Argumente hält Graebe nicht für stichhaltig, da für die von ihm dargestellten substituirten Phenylauramine nicht einwandfreie analytische Daten erhalten werden konnten. Er weist ferner darauf hin, dafs die freie Auraminbase nur in ganz fein vertheiltem Zustande fast farblos, in Wahrheit aber unzweifelhaft gelb gefärbt ist[2]).

Auf dem Gebiete der Pyronine ist nur ein Patent des Farbwerk Mühlheim, vorm. A. Leonhardt u. Co.[3]) zu erwähnen, nach welchem man durch Condensation von Formaldehyd mit Dimethyl-m-amidokresol eine Leukobase erhält, welche bei der Oxydation einen, gegenüber den früher geschützten[4]), viel blaustichigeren Farbstoff liefert:



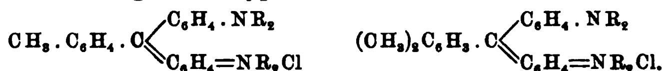
Den p-Toluylaldehyd, welcher jetzt durch die Gattermann'sche Synthese leicht zugänglich geworden ist, benutzten V. Hanzlik und A. Bianchi[5]) u. A. zur Darstellung der p-Methylmalachitgrünleukobase, $CH_3 . C_6H_4 . CH(C_6H_4 . N[CH_3]_2)_2$, welche sich leicht zu dem entsprechenden Farbstoff oxydiren läfst. Dieser gleicht in Nüance und Farbkraft durchaus dem gewöhnlichen Malachitgrün.

Farbstoffe der Malachitgrünreihe erhielten ferner die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[6]) auf einem neuen und eigenthümlichen Wege. Sie fanden, dafs die

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1678 (1899). — [2]) Inzwischen hat A. Stock einige neue Versuche zur Stütze seiner Anschauung mitgetheilt [Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 318 (1900)], über welche im nächsten Jahre zu berichten ist. — [3]) D. R.-P. 99613 v. 21. Nov. 1897. — [4]) Vergl. Jahrb. **6**, 439 (1896). — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1285 (1899). — [6]) D. R.-P. 101426 v. 17. Dec. 1897.

o-alkylirten Benzoësäuren, im Gegensatze zur Benzoësäure, sich unter Mitwirkung von Condensationsmitteln mit tertiären aromatischen Basen sehr leicht zu Triphenylmethanfarbstoffen vereinigen, welche durch Krystallisationsfähigkeit und die Alkali- und Lichtechtheit ihrer Färbungen ausgezeichnet sind. Aus o-Toluylsäure bezw. Xylolcarbonsäure ($CO_2H:CH_3:CH_3 = 1:2:4$) wurden so Producte der folgenden Typen erhalten:



Blaue basische Farbstoffe, „welche in Bezug auf Schönheit und Klarheit der Nüance alle bisher bekannten blauen Theerfarbstoffe weit übertreffen“, werden nach einem Patente der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[1]) dadurch erhalten, dafs man die Homologen des Triamidotriphenylmethans (p-Leukanilin) in Form ihrer Chlorhydrate mit rauchender Schwefelsäure, mit oder ohne Zusatz von Schwefel, in der Kälte behandelt und die so gewonnenen Producte in saurer Lösung oxydirt; die Oxydation kann auch auf elektrolytischem Wege bewirkt werden. Die Constitution dieser Farbstoffe ist noch unbekannt; doch wird aus den Analysen geschlossen, dafs es Salze schwefel- und sauerstoffhaltiger Farbbasen sind, welche sich von den Ausgangskörpern durch den Eintritt der SO_3-Gruppe ableiten (?).

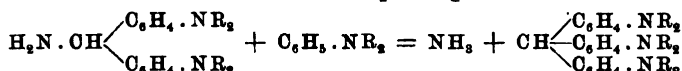
Das im vorigen Jahre besprochene Verfahren zur Darstellung von Diphenylnaphtylmethanfarbstoffen der Patentblaugruppe[2]) ist von den Patentinhabern durch Einführung einer Reihe neuer Componenten erweitert worden[3]). — Unter den gleichfalls im vorjährigen Berichte erwähnten ähnlichen Farbstoffen der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[4]) erwähnt H. Erdmann[5]) besonders die als Neupatentblau B und 4B bezeichneten Marken.

Wie E. Wedekind[6]) gefunden, entsteht durch Einwirkung von p-Nitrobenzylchlorid auf Dimethylanilin bezw. Diphenylamin, neben anderen Producten, Methylviolett bezw. Diphenylaminblau; ersteres in geringer, letzteres in sehr guter Ausbeute. Hierbei wirkt offenbar die Nitrogruppe — ähnlich wie bei dem Fuchsin-Nitrobenzolprocesse — oxydirend, während die $—CH_2Cl—$ Gruppe den Methankohlenstoff liefert.

Den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld wurde ein Verfahren zur Darstellung von Leukoverbindungen der Triphenylmethanreihe geschützt[7]), welches auf

[1]) D. R.-P. 100556 v. 27. Oct. 1897. — [2]) J. R. Geigy u. Co., D. R.-P. 98072; Jahrb. 8, 437 (1898). — [3]) Dieselben, D. R.-P. 100237 v. 12. Nov. 1897. — [4]) D. R.-P. 97286, 98546; Jahrb. 8, 437. — [5]) Chem. Ind. 23, 8. — [6]) Liebig's Ann. d. Chem. 307, 283 (1899). — [7]) D. R.-P. 105198 v. 20. März 1898.

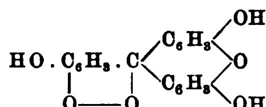
der Einwirkung von Blausäuresesquichlorid auf tertiäre Amine bei 120 bis 150° beruht[1]). Es bilden sich zuerst Benzhydrylamine — Leukoauramine —, welche sich sofort mit einem weiteren Molekül tertiären Amins unter Ammoniakabspaltung condensiren:



Die Anwendung von Aluminiumchlorid ist nicht erforderlich. Aus Dimethylanilin entsteht so die Leukobase des Krystallvioletts, und weiter mut. mut.

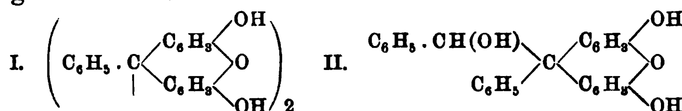
J. Ville[2]) erhielt durch Einwirkung von 1 Mol. Rosolsäure auf 1 Mol. Phenylhydrazin einen scharlachrothen, von dem im vorigen Jahre[3]) erwähnten verschiedenen Farbstoff.

Die Condensation von Resorcin mit Oxalsäure, welche schon mehrfach Gegenstand der Untersuchung war, ist neuerdings von G. v. Georgievics[4]) studirt worden. Durch bloßes Erhitzen beider Körper auf 140° erhielt er eine alkalilösliche, gelbe Verbindung $C_{19}H_{12}O_6$, der er die Constitution



zuschreibt. Dieselbe giebt unter anderem ein Tetrabromderivat, $C_{19}H_8Br_4O_6$, liefert bei der Destillation mit Zinkstaub Xanthen und beim Erhitzen mit Natronlauge, unter Abspaltung von Resorcin, einen braunen amorphen Farbstoff von der Zusammensetzung des Dioxyxanthons. — J. Th. Hewitt und A. E. Pitt[5]) untersuchten die Einwirkung beider Körper bei Gegenwart von Schwefelsäure, wodurch früher Gukassianz einen Körper erhalten hatte, dem er die Formel $C_{14}H_8O_5$ beilegte. Nach den Verfassern hat er die Formel $C_{20}H_{14}O_7$.

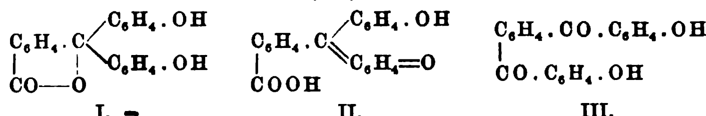
H. v. Liebig[6]) erhielt durch Condensation von Resorcin mit Benzil einen Körper $C_{38}H_{26}O_6$; aus Resorcin und Benzoin eine Verbindung $C_{26}H_{20}O_4$, denen die Constitutionsformeln I bezw. II zugeschrieben werden:



Auf dem Gebiete der Phtaleïne ist zunächst eine Arbeit von

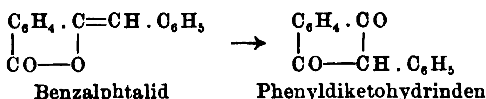
[1]) Vergl. den Abschnitt: Zwischenproducte S. 377 u. 381. — [2]) D. R.-P. 100 555 v. 23. Juli 1896. — [3]) Jahrb. 8, 439 (1898). — [4]) Mitth. d. Technol. Gewerbemus. in Wien [2] 8, 364. — [5]) Proc. Chem. Soc. 15, 100. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2332 (1899).

Hans Meyer[1]) über die Constitution des Phenolphtaleïns zu erwähnen, in welcher Verfasser die Ansicht vertritt, daſs zwar dem farblosen Phtaleïn im freien Zustande die bisher angenommene Formel (I) zukommt, daſs aber die rothgefärbte alkalische Lösung nicht, entsprechend der jetzigen Anschauung, einen Körper von chinoider Constitution[2]) (II) enthalten könne. Für diese greift er vielmehr auf die ursprünglich von Ad. Baeyer angenommene symmetrische Diketonformel (III) zurück:



Hiernach wären die Phtaleïne in einem anderen als dem bisher angenommenen Sinne tautomer. Sie lagern sich nach dieser Auffassung mit gröſster Leichtigkeit auf Zusatz der geringsten Menge von Alkali oder Säure aus Formel I in III um und vice versa, wobei ein Phenolrest von einem Kohlenstoffatom an ein anderes wandern würde. Diese Anschauung ist so neu, daſs es wohl gewichtiger Gründe bedarf, um ihre Berechtigung, bezw. die Mangelhaftigkeit der bisherigen zu erweisen. In der That führt Verfasser auch eine ganze Reihe von Argumenten ins Feld, deren wichtigste hier in derjenigen Kürze angeführt sein mögen, welche dieser Bericht erfordert. Zunächst seine theoretischen Betrachtungen.

1. In der violetten alkalischen Lösung enthält das Phtaleïn noch zwei Hydroxylgruppen, denn es giebt bei der Benzoylirung nach Schotten-Baumann ein alkaliunlösliches Dibenzoat, und ebenso alkaliunlösliche Alkylester. — 2. Der Lactonring zeigt in seinem Verhalten eine Beständigkeit, welche mit der Annahme, daſs er schon durch die geringsten Alkalimengen gesprengt wird, im Widerspruche steht. — 3. Der Uebergang der Phtaleïne aus Form I in III unter dem Einflusse von Alkali wird in Parallele gestellt mit der, besonders von S. Gabriel und seinen Schülern studirten Umlagerung der Phtalide in Diketohydrindenderivate, z. B.:



Benzalphtalid   Phenyldiketohydrinden

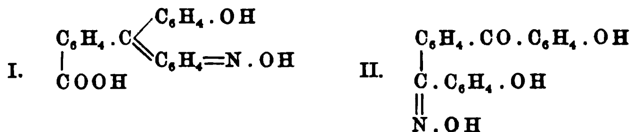
Die hierbei entstehende alkalische Lösung zeigt gleichfalls dunkelrothe Farbe. Es wird ferner darauf hingewiesen, daſs allgemein aromatische 1,2-Diketone mit Alkalien charakteristische Färbungen

[1]) Monatsh. f. Chem. 20, 337. — [2]) Verfasser braucht in seiner Abhandlung vielfach für Constitution den Ausdruck „Configuration“, welcher aber eine ganz andere Bedeutung hat.

geben, und dafs sie durch energischere Einwirkung des Alkalis unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Säuren übergehen: Benzil in Benzilsäure. Letztere Umlagerung soll dann dem Uebergang der gefärbten alkalischen Phtaleïnlösung in die ungefärbte Form entsprechen.

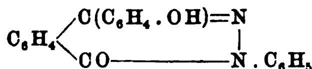
Es ist vielleicht darüber zu discutiren, wieweit man den beiden ersten Argumenten eine gewisse Berechtigung zuerkennen will; die behaupteten Analogien ad 3 treffen aber ganz gewifs nicht zu. Denn erstens weifs man wenigstens bisher nichts davon, dafs die zur Vergleichung herangezogenen Umlagerungen umkehrbar wären; und dann vollziehen sie sich ja unter ganz anderen Bedingungen als der Uebergang der farblosen Phtaleïne in ihre gefärbten Alkalisalze. Die Ueberführung von Benzil in Benzilsäure wird gewöhnlich durch Schmelzen mit Alkali bewirkt, mindestens aber erfordert sie längeres Kochen mit alkoholischer Kalilauge; und diejenige des Benzalphtalids in Phenyldiketohydrinden erfolgt durch Einwirkung von Natriummethylat oder Aethylat, und wird schon durch die Anwesenheit kleiner Wassermengen sehr ungünstig beeinflufst[1]). Wie kann man hiermit den Umschlag der Phenolphtaleïnlösung vergleichen, welcher bei Gegenwart eines immensen Wasserüberschusses momentan durch die minimalsten Mengen Alkali oder Säure herbeigeführt wird.

Um seine Anschauungen experimentell zu stützen, hat Verfasser eine Untersuchung des von P. Friedlaender[2]) durch Einwirkung von Hydroxylamin auf die alkalische Phenolphtaleïnlösung dargestellten Phenolphtaleïnoxims ausgeführt. Gegenüber der diesem Körper von seinem Entdecker ertheilten Formel I schreibt ihm H. Meyer naturgemäfs die Formel II zu:



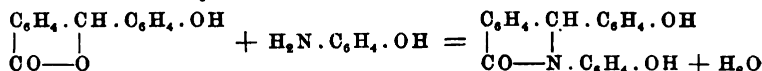
Seiner Ansicht entsprechend versuchte er durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf das Oxim ein Dioxim zu erhalten; ein solches bildete sich aber nicht, sondern der Körper zerfiel in p-Amidophenol und p-Oxyphtalanil[3]). Durch Einwirkung von Phenylhydrazin entsteht, gleichfalls unter Abspaltung von p-Amidophenol, ein Körper $C_{20}H_{14}N_2O_2$, welcher auf Grund von zwei Stickstoffbestimmungen als p-Oxyphenylphtalazon:

[1]) Vergl. F. Natanson, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2576 (1893). — [2]) Jahrb. 3, 465 (1893). — [3]) Verfasser formulirt diesen Körper symmetrisch, während ihm mit demselben Rechte die unsymmetrische Formel zugeschrieben werden kann.



angesprochen wird.

Durch Reduction des Oxims erhielt Friedlaender ein farbloses, in Salzsäure unlösliches Product, dem er nach der Analyse die Formel $C_{20}H_{17}NO_3$ ertheilte. H. Meyer stellte den Körper aus p-Oxyphenylphtalid und p-Amidophenol synthetisch dar und gab ihm auf Grund dieser Bildungsweise die Formel $C_{20}H_{15}NO_3$ [1]); Constitution und Synthese formulirt er:



Dieser Schlufsfolgerung kann man zustimmen. Wie Verfasser aber dazu kommt, darin zugleich den Beweis für die Richtigkeit seiner symmetrischen Phenolphtaleïnformel zu finden, ist dem Referenten unverständlich; denn ein Vergleich seiner Formeln für das Oxim und das Reductionsproduct zeigt, dafs nach dieser Anschauung auch bei der Reduction des Oxims wieder eine sehr beträchtliche Atomverschiebung stattfinden müfste.

Die Abhandlung schliefst mit einigen, vom Verfasser selbst als „vielleicht etwas phantastisch“ bezeichneten Betrachtungen über die Aether des Tetrabromphenolphtaleïns, auf welche hier nur verwiesen werden kann.

Nach alle dem wird man einstweilen noch berechtigt sein, an dieser neuen Art von Tautomerie zu zweifeln, bei welcher in höchst verdünnter wässeriger Lösung ein Tropfen Säure oder Alkali nicht ein Wasserstoffatom, sondern einen Phenolrest zum Wandern bringen soll. Die Frage nach der Natur der alkalischen Phtaleïnlösung mufs wohl noch als eine offene betrachtet werden. Jedenfalls wird man annehmen dürfen, dafs nach Ostwald's Theorie der Indicatoren [2]) das Phtaleïn in der alkalischen Lösung ionisirt, im freien Zustande aber nicht ionisirt ist. Referent hat beobachtet, dafs die rothe Lösung, welche man durch Einwirkung einer ungenügenden Menge Alkali auf das Phtaleïn erhält, durch Zusatz einer gröfseren Menge des die Ionisation zurückdrängenden Alkohols entfärbt wird, nicht aber durch die gleiche Wassermenge; was wohl als eine Bestätigung der Ostwald'schen Ansicht gelten kann.

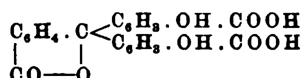
L. Gattermann [3]) erhielt durch Nitriren von Phenolphtaleïn

---

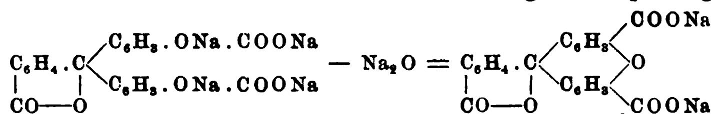
[1]) Als Beleg derselben diente eine Stickstoffbestimmung und die Analyse eines nach Schotten-Baumann dargestellten Dibenzoates; bei ersterer ist die Formel in Folge eines Druckfehlers im Original falsch angegeben. — [2]) Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, II. Aufl., S. 116 (1897). — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1131.

ein Dinitrophenolphtaleïn, $C_{20}H_{12}O_4(NO_2)_2$, in gelben Krystallen, welche sich in Alkalien mit rothgelber Farbe lösen und durch Reduction in Diamidophenolphtaleïn, $C_{20}H_{12}O_4(NH_2)_2$, übergehen. Letzteres löst sich in Alkalien mit intensiv blauer Farbe.

H. Limpricht[1]) erhielt durch Condensation von Phtalylchlorid mit Salicylsäuremethylester neben anderen Körpern den Methylester des Disalicylsäurephtalids und aus diesem durch Verseifung das freie Phtalid:

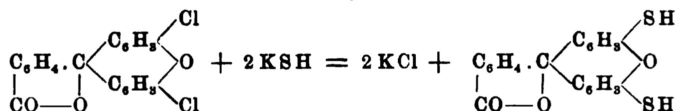


Es bildet farblose, bei 276° schmelzende Nadeln, welche sich in Alkali mit rother Farbe lösen; die Farbe verschwindet aber bald, besonders schnell beim Erwärmen in Folge der Spaltung:



R. Meyer und L. Friedland haben ihre Studien über das Fluoran fortgesetzt[2]). Neben dem früher von ihnen beschriebenen Di-, Tri- und Pentanitrofluoran haben sie noch ein Mononitro- und ein zweites Dinitrofluoran dargestellt, welche auch in das entsprechende Monoamido- und Diamidofluoran, $C_{20}H_{11}O_3 . NH_2$ bezw. $C_{20}H_{10}O_3(NH_2)_2$, übergeführt wurden. Bei der Reduction des 2,7-Dinitrofluorans mit alkoholischem Schwefelammonium wurde keine der beiden Nitrogruppen angegriffen, sondern der Lactonring gesprengt unter Bildung von 2,7-Dinitrohydrofluoransäure, $C_{20}H_{12}O_3(NO_2)_2$.

L. Gattermann[3]) erhielt durch Umsetzung von Fluoresceïnchlorid mit alkoholischem Kaliumhydrosulfid ein Thiofluoresceïn:



Die Reaction ist insofern überraschend, als das Chlor des Fluoresceïnchlorids gegenüber den Alkalien, ebenso wie gegen hydrirende Agentien, eine aufserordentliche Resistenz zeigt; die Rhodaminbildung durch Einwirkung secundärer Amine ist allerdings auch ein doppelter Austausch.

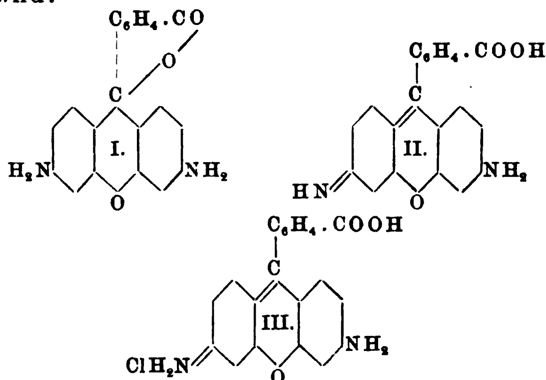
Das Thiofluoresceïn ist ein amorphes, graues, oder schwach

---

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 303, 279. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2108; vergl. Jahrb. 8, 440 (1898). — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1127.

röthliches Pulver, welches sich in Alkalien mit intensiv blauer Farbe löst und durch Säuren wieder ausgefällt wird. Auch die Alkalisalze der Thiophenole reagiren sehr leicht mit Fluoresceïnchlorid unter Bildung aromatischer Thiofluoresceïnester. — Es wurden dann auch die Phenylhydrazide des Fluoresceïns und Fluoresceïnchlorids dargestellt, welche in Bildung und Zusammensetzung den entsprechenden Derivaten des Fluorans und des Diphenylphtalids entsprechen [1]).

Das typische, primäre Rhodamin ist von R. Meyer und W. Sundmacher untersucht worden [2]). Die Darstellung geschah in Anlehnung an das D. R.-P. 44002 durch Condensation von Phtalsäureanhydrid mit m-Amidophenol in concentrirter Schwefelsäure. Die freie Base, $C_{20}H_{14}N_2O_3$, bildet kleine rothbraune Schuppen, welche durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt wurden. Schmelzpunkt 250 bis 252°. Sie ist in Holzgeist, Alkohol, Amylalkohol, Aceton, Eisessig sehr leicht löslich mit rothgelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz; in Benzol und Aether ist sie schwer löslich, etwas leichter in frisch gefälltem Zustande, und zwar farblos und ohne Fluorescenz. Die Lösungen der Salze sind rothgelb und fluoresciren grün; das Chlorhydrat und Sulfat sind ziemlich schwer löslich. — Durch salpetrige Säure werden die Rhodaminsalze in Fluoresceïn übergeführt, wodurch für die freie Base die Formel I bezw. II, für die Salze Formel III erwiesen wird:



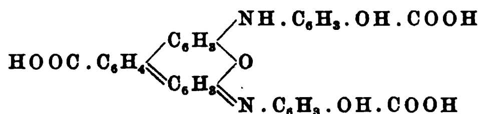
Die Base ist also isomer mit den beiden oben erwähnten, von R. Meyer und L. Friedland dargestellten Diamidofluoranen.

Eine nach dem D. R.-P. 87977 [3]) dargestellte Rhodaminsulfosäure ist nach H. Erdmann [4]) das Echtsäureeosin G der

[1]) Vergl. R. Meyer und E. Saul, Jahrb. 3, 468 (1893). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2120. — [3]) Jahrb. 6, 452 (1896). — [4]) Chem. Ind. 23, 9.

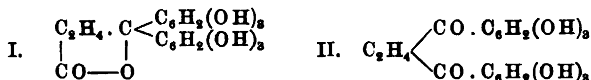
Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M., welches Wolle in saurem Bade rosa mit gelber Fluorescenz färbt.

A. Fischer und F. Schaar-Rosenberg[1]) stellten aus Fluoresceïnchlorid und 5-Amidosalicylsäure das Rhodamin:



dar. Seine alkalischen Lösungen sind violett und zeigen grüne Fluorescenz. Der Körper färbt Wolle in saurem Bade violett, eisengebeizte Wolle rothviolett, mit Thonerde und mit Chromoxyd gebeizte Wolle blauviolett.

Durch Condensation von Bernsteinsäureanhydrid und Pyrogallol erhielt G. v. Georgievics[2]) das Pyrogallolsuccineïn (I), neben einem farblosen Körper, dem Digallacyl (II):



Ersteres ist ein Beizenfarbstoff, welcher dem Galleïn sehr nahe steht; auch das Digallacyl färbt Beizen.

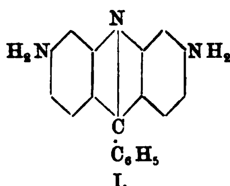
Auf die Darstellung der „Sacchareïne" durch Condensation von Saccharin mit Resorcin bezw. alkylirten m-Amidophenolen, über welche schon vor zwei Jahren berichtet wurde[3]), hat die Soc. Chim. des usines du Rhône in Lyon inzwischen Patente erhalten[4]). Wie bereits erwähnt, werden die Sacchareïne der m-Amidophenole durch Alkalien entfärbt; durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid gehen sie aber — offenbar durch Acylirung der NH-Gruppe des Saccharinringes — in alkaliechte Producte über, welche stark blaustichige, fluorescirende rothe Färbungen liefern.

Akridinfarbstoffe.

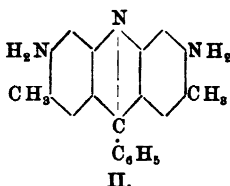
R. Meyer und R. Grofs[5]) haben die Benzoflavine eingehend untersucht und kamen in Uebereinstimmung mit der bisherigen Annahme zu dem Ergebnisse, dafs dieselben symmetrische Diamidophenylakridine sind. Der einfachste Vertreter ist das 3,6-Diamidophenylakridin (I); das Handelsproduct ist aber das höhere Homologe (II), welches in das Phenyl-2,7-dimethylakridin (III) übergeführt werden konnte:

---

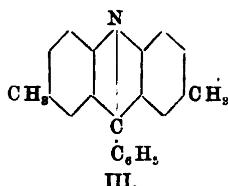
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 82. — [2]) Monatsh. f. Chem. **20**, 450. — [3]) Jahrb. **7**, 432 f. (1897). — [4]) D. R.-P. 100 779 v. 15. Oct. 1896; 100 780 v. 5. Juni 1897. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2352.



I.

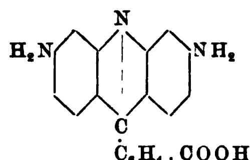


II.



III.

Bei I und II ist übrigens die 3,6-Stellung der Amidgruppen zwar sehr wahrscheinlich, aber nicht ganz gewifs. — Es wurden aufser den Farbstoffen auch die Zwischenproducte eingehend untersucht, sowie der durch Einwirkung von Ammoniak auf Fluoresceïn entstehende Körper $C_{20}H_{15}N_3O_2$[1]), welcher durch Ueberführung in Akridylbenzoësäure — Phenylakridincarbonsäure — als 3,6-Diamidophenylakridincarbonsäure identificirt werden konnte:

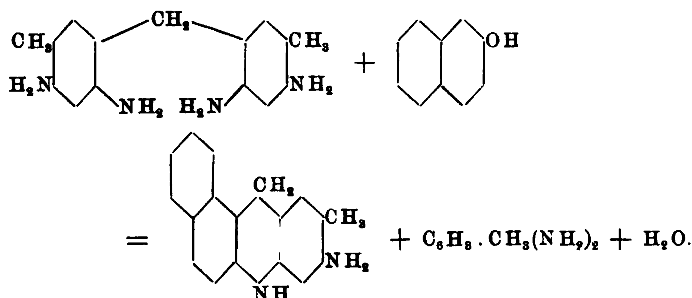


Bei dem im vorigen Jahre besprochenen Verfahren der Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh.[2]) zur Darstellung unsymmetrischer Diamidophenylakridine — Phosphine — durch Condensation von p-Amidobenzaldehyd mit Alphylderivaten des m-Toluylendiamins entstehen statt der zu erwartenden Leukobasen direct die Farbstoffe, was einen unglatten Verlauf der Reaction unter Bildung harziger Nebenproducte und in Folge dessen unbefriedigende Ausbeuten bedingt. Es hat sich nun gezeigt[3]), dafs die Mängel dieses Verfahrens vermieden werden, wenn die Operation bei Gegenwart von Eisenchlorid in alkoholischer Lösung vorgenommen wird. Harzige Producte entstehen dann kaum und die Ausbeuten an reinem Farbstoff, welcher als Nitrat abgeschieden wird, sind vorzüglich.

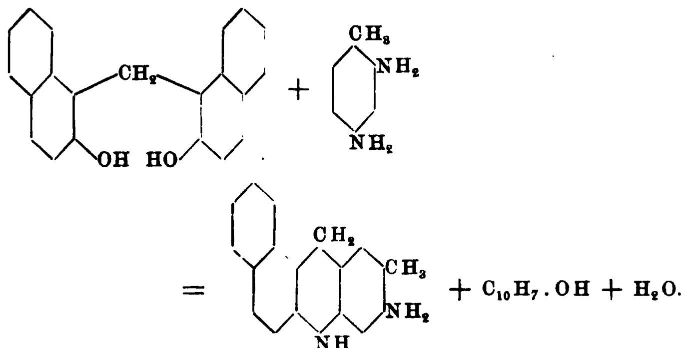
Eine sehr merkwürdige Reaction, welche zur Darstellung eines gelben Naphtakridinfarbstoffes führt, ist von Fr. Ullmann aufgefunden worden[4]). Durch Erhitzen des Tetraamidoditolylmethans (aus Formaldehyd und m-Toluylendiamin) mit β-Naphtol entsteht, unter Abspaltung von 1 Mol. m-Toluylendiamin, die Leukoverbindung des Amidotolunaphtakridins:

---

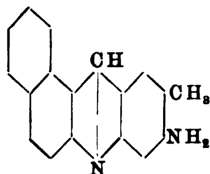
[1]) R. Meyer und O. Oppelt, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 3376 (1888); vergl. Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh.; Jahrb. 4, 534 (1894). — [2]) Jahrb. 8, 443 (1898). — [3]) Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh., D. R.-P. 102 072 v. 14. Juli 1898. — [4]) D. R.-P. 104 667, 104 748 v. 7. Juli 1898.



Derselbe Körper entsteht auch aus β-Dioxydinaphtylmethan (aus Formaldehyd und β-Naphtol) und m-Toluylendiamin:



Durch Oxydation geht die Leukobase leicht in den Farbstoff:

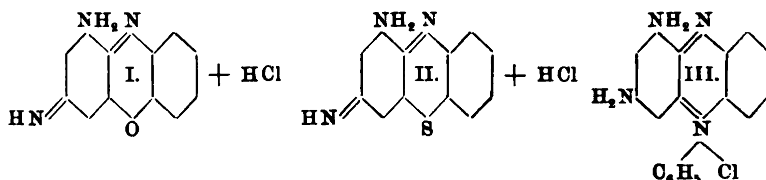


über. Er färbt tannirte Baumwolle in phosphinähnlichen Tönen. Die sauren Lösungen sind gelbroth gefärbt und zeigen starke, grünlich gelbe Fluorescenz. Rauchende Schwefelsäure löst mit brauner Farbe und blauer Fluorescenz unter Bildung einer Sulfosäure, welche Wolle gelb färbt.

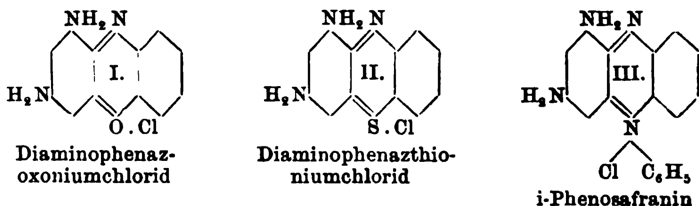
Chinonimidfarbstoffe.

An der Spitze dieses Abschnittes mufs eine Abhandlung erwähnt werden, welche F. Kehrmann unter dem Titel „Ueber die

Constitution der Oxazinfarbstoffe und den vierwerthigen Sauerstoff" publicirt hat[1]). Verf. hat gemeinsam mit P. Thomas, L. Schild und Kramer drei Farbstoffe der Oxazin-, der Thiazin- und der Azinreihe dargestellt, welchen nach den bisherigen Anschauungen die folgenden Formeln zu ertheilen sind:

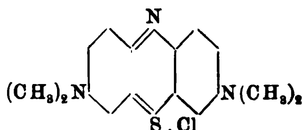


Eine Vergleichung der physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser drei Körper ergab nun aber eine derartig weitgehende Aehnlichkeit, dafs die vorstehenden Formelbilder dem Verfasser zur Versinnbildlichung dieser Beziehungen durchaus ungeeignet erscheinen. Denn danach wären die Oxazin- und Thiazinkörper I und II Parachinonimide, während Nr. III einen orthochinoiden Azoniumkörper vorstellt. Da nun für die Azoniumverbindung keine andere als Formel III ernstlich in Betracht kommt, so steht man vor einem Dilemma, welches Verfasser durch die Annahme zu beseitigen sucht, dafs in den Körpern der Oxazin- und Thiazinklasse der Schwefel, bezw. der Sauerstoff vierwerthig functioniren und gleichzeitig ausgeprägt basische Eigenschaften annehmen kann. Unter dieser Voraussetzung erhalten die drei Körper die analogen Formeln



Diaminophenazoxoniumchlorid — Diaminophenazthioniumchlorid — i-Phenosafranin

Für die Körper der Methylenblaugruppe hatte Verfasser schon vor zwei Jahren[2]) eine entsprechende Formulirung vorgeschlagen:

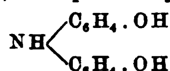


[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2601 (1899). — [2]) Jahrb. 7, 436 f. (1897).

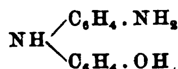
Eine Berechtigung, diese Auffassung auch auf die Oxazine auszudehnen, erblickt er u. A. in den Untersuchungen von J. W. Collie und Th. Tickle über Salze des Dimethylpyrons, durch welche die Genannten zu einer ganz analogen Ansicht über die Natur dieser Körper geführt wurden[1]).

Die drei Verbindungen, welche den Gegenstand der Kehrmann'schen Arbeit bilden, sind grün und geben grüne Lösungen; ihre Absorptionsspectren zeigen einen sehr ähnlichen Charakter. Die basischen Eigenschaften sind sehr kräftig; dafs sie nicht durch die NH_2-Gruppen bedingt sind, geht u. A. z. B. bei I aus der Thatsache hervor, dafs der ausgeprägte Salzcharakter des Bromids auch nach dem Acetyliren beider NH_2-Gruppen erhalten bleibt. — Im Anschlufs an diese Mittheilungen weist A. G. Green[2]) darauf hin, dafs er ähnliche Ansichten schon früher vertreten hat, doch bevorzugt er eine etwas abweichende Formulirung, welche jedoch von Kehrmann als unwahrscheinlich zurückgewiesen wurde[3]). — Es ist nicht Sache dieses Berichtes, die Frage zu erörtern, ob es berechtigt ist, an die mitgetheilten Thatsachen Folgerungen zu knüpfen, welche so weit über den Kreis der beobachteten Erscheinungen hinausgehen.

Die bisher noch nicht beschriebene Leukoverbindung des „einfachsten Indophenols“, das p-Dioxydiphenylamin



ist von F. Schneider dargestellt und untersucht worden[4]). Er erhielt es 1. durch Erhitzen von Hydrochinon mit Chlorammonium und Natronlauge auf 160°; 2. durch Erhitzen gleicher Mengen von Hydrochinon und p-Amidophenol mit Chlorcalcium auf dieselbe Temperatur. Der bei 174,5° schmelzende Körper löst sich auffallend leicht in verdünnten Säuren; in Alkalien löst er sich mit blauer Farbe, offenbar unter Oxydation zu Indophenol. Durch Essigsäureanhydrid wird er in ein Triacetat übergeführt. — In analoger Weise scheint sich durch Condensation von Hydrochinon mit p-Phenylendiamin Amidooxydiphenylamin:

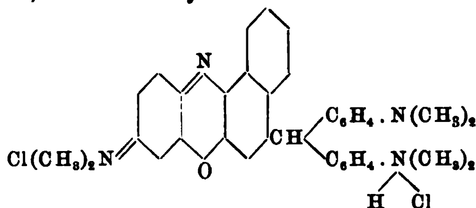


zu bilden[5]).

---

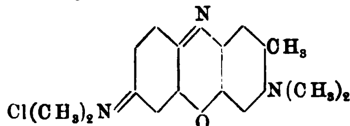
[1]) Vergl. Kap.: Organ. Chem. S. 136. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3155 (1899). — [3]) Ibid. 33, 397 (1900). — [4]) Ibid. 32, 689 (1899). — [5]) Dies ist die Leukoverbindung des gewöhnlich als „einfachstes Indophenol“ bezeichneten Farbstoffes, während das p-Dioxydiphenylamin vielleicht die Leukoverbindung des einfachsten „Liebermann'schen Phenolfarbstoffes“ ist (vergl. R. Nietzki, Chemie der organ. Farbstoffe, 3. Aufl., S. 183, 207).

R. Möhlau hat seine Untersuchungen über die Condensation von Benzhydrolen mit p-chinoiden Verbindungen [1]) in Gemeinschaft mit V. Klopfer weiter ausgedehnt [2]). Hier kann nur über die Verbindungen der Chinonimidfarbstoffe berichtet werden. Aus Meldolablau und Tetramethyldiamidobenzhydrol wurde so derselbe Farbstoff erhalten, welcher im vorigen Berichte als „Neuindigoblau“ erwähnt wurde; dem Chlorhydrat ertheilt Verfasser die Formel:



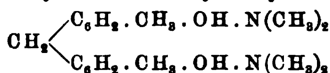
Als Diphenylnaphtylmethanderivat läſst er sich durch Bleisuperoxyd noch weiter oxydiren; der so entstehende neue Farbstoff ist im Ton von dem Ausgangsproducte nicht wesentlich verschieden. — Muskarin und Gallocyanin geben ganz analoge Verbindungen.

Farbstoffe der Nilblaugruppe hatte schon vor längerer Zeit die Firma A. Leonhardt u. Co. durch Condensation von Nitrosodimethylanilin mit alkylirten m-Amidophenolen erhalten, und speciell das Product aus Dimethyl-m-amidokresol



als Capriblau in den Handel gebracht [3]).

Derselbe Farbstoff entsteht nach einem neuerdings ertheilten Patente [4]), wenn das Condensationsproduct des Dimethyl-m-amidokresols, das Tetramethyldiamidodioxyditolylmethan



mit Nitrosodimethylanilin condensirt wird; die Reaction erfolgt also unter Abspaltung des Formaldehydrestes.

Das Gallocyanin und die analogen, durch Einwirkung von Nitrosodialkylanilin auf Gallussäure, deren Methyl- oder Aminderivat entstehenden Oxazinfarbstoffe gehen nach L. Durand, Huguenin u. Co. in Hüningen [5]) durch geeignete Behandlung mit schwefliger

[1]) Jahrb. 8, 439, 445 (1898). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2146 (1899). — [3]) Jahrb. 2, 469 (1892). — [4]) Farbwerk Mühlheim, vorm. A. Leonhardt u. Co., D. R.-P. 103645 v. 21. Nov. 1897. — [5]) D. R.-P. 104625, 105736 v. 27. März 1898.

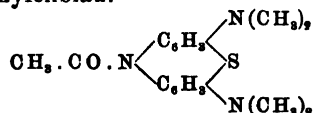
Säure oder Sulfiten in neue Farbstoffe über. Jeder Farbstoff liefert drei verschiedene Producte, wovon zwei Schwefel enthalten, während der dritte nichts als ein Leukogallocyanin darstellt. Alle drei werden zur Herstellung violettblauer bis grünlichblauer Töne benutzt.

H. R. Vidal[1]) erhielt durch Erhitzen von Hydrochinon mit p-Amidophenol und Schwefel Leukothionol (I); ersetzt man das p-Amidophenol durch p-Phenylendiamin, so entsteht Leukothionolin (II):



Beide oxydiren sich leicht zu Thionol bezw. Thionolin. — Die Bildung der Leukokörper entspricht der oben erwähnten Bildung des p-Dioxy- und des p-Amidooxydiphenylamins.

Durch Reduction und gleichzeitige Acetylirung des Methylenblaus mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid stellte G. Cohn[2]) das Acetylleukomethylenblau:



dar. Dasselbe soll das Methylenblau als schmerzstillendes Mittel ersetzen, bei welchem die intensive Farbe ein Hindernifs für die allgemeine Anwendung ist.

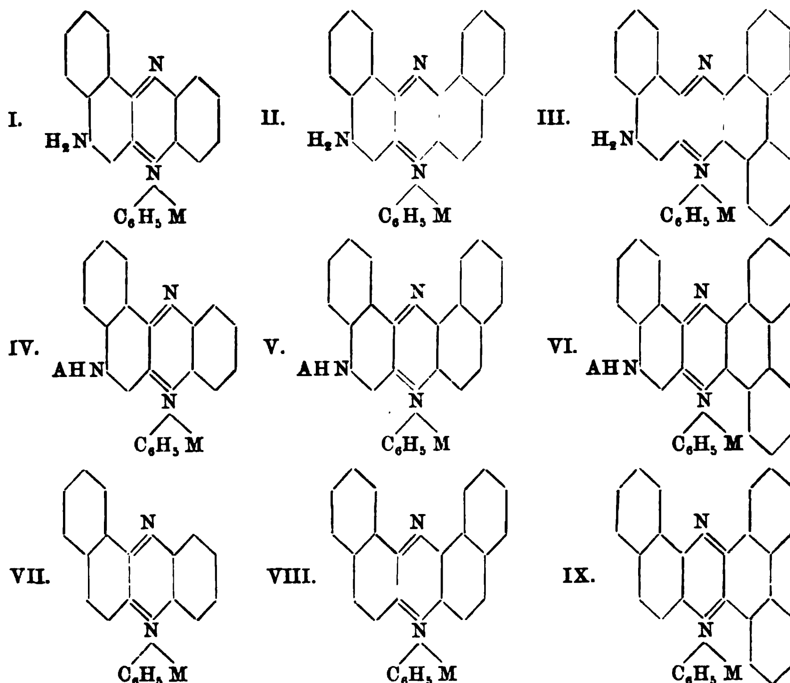
Das im vorigen Jahre besprochene Verfahren der Bad. Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. zur Darstellung beizenfärbender Thiazinfarbstoffe der Naphtalinreihe[3]) ist von der Chem. Fabrik vorm. Sandoz in Basel in die Textilfaser verlegt worden. Druckt man die aus 1,2-Naphtochinon-4-sulfosäure und unsymmetrisch alkylirten p-Phenylendiaminthiosulfonsäuren bei Gegenwart von Chrombeize auf Baumwolle und dämpft, so entsteht direct der Chromlack des entsprechenden Thiazinfarbstoffs[4]). — In ganz analoger Weise wird von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld der Inhalt des D. R.-P. 83046[5]) auf die Faser übertragen und dadurch die Chromlacke derselben Farbstoffe erzeugt[6]). — Auch ein Patent der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[7]) hat die Bildung von Chinonimid-

---

[1]) D. R.-P. 103301 v. 12. März 1897. — [2]) Arch. d. Pharm. 237, 385; D. R.-P. 103147 v. 7. Juni 1898. — [3]) D. R.-P. 96690, 97675; Jahrb. 8, 448 (1898). — [4]) D. R.-P. 103574 v. 31. Dec. 1893. — [5]) Jahrb. 5, 491 f. (1895). — [6]) D. R.-P. 103575 v. 10. Juli 1896. — [7]) D. R.-P. 103921 v. 1. März 1898.

farbstoffen auf der Faser und ihre gleichzeitige Fixirung als Tannin-Antimon- oder Chromlacke zum Gegenstand.

In der Gruppe der Azinfarbstoffe hat F. Kehrmann seine umfassenden Experimentaluntersuchungen fortgeführt. Als Frucht derselben theilte er auf der Naturforscherversammlung in Düsseldorf[1]) einige Beobachtungen über Beziehungen zwischen Farbe und chemischer Constitution mit. Eine Vergleichung der Absorptionsspectren des sichtbaren Lichtes von äquimolekularen alkoholischen Lösungen der einsäurigen Salze der drei folgenden Rosinduline, ihrer Acetylderivate und ihrer Stammkörper



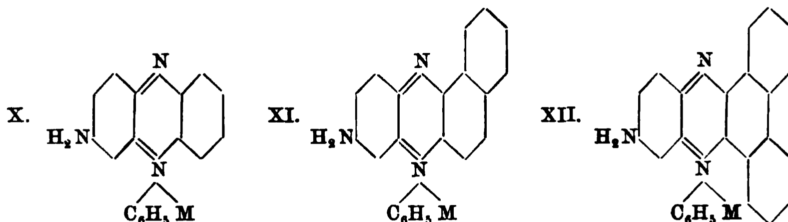
ergab zunächst, in Bestätigung einer alten Regel, innerhalb jeder der drei Horizontalreihen ein regelmäfsiges Anwachsen der Absorption mit steigender Molekulargröfse, unter gleichzeitiger Verschiebung in der Richtung nach dem weniger brechbaren rothen Ende des Spectrums, jedoch mit einer Ausnahme. Die Spectren des Phenyldinaphtazoniums (VIII) und des Phenylnaphtophenantrazoniums (IX) zeigten sich nahezu identisch. Während

[1]) Verhandlungen II, 1. Hälfte, S. 89.

ferner die Körper I bis VIII incl. sämmtlich deutlich fluoresciren, ist dieses bei IX nicht der Fall, so dafs also dieser Körper in optischer Beziehung nicht in die Reihe hineinpafst.

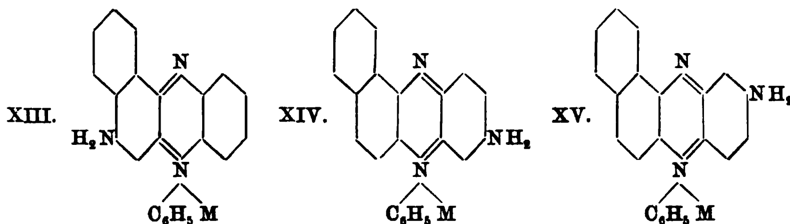
Eine Erklärung für diese Anomalie findet Verfasser in einer Consequenz der kürzlich veröffentlichten Hypothese über die Wanderung der chinoiden Doppelbindungen in den Azoniumkörpern, wonach diese Bindungen stets auf die Seite der gröfseren und elektropositiveren Masse gehen [1]). Hiernach würden im Körper IX die chinoiden Bindungen auf der Phenanthrenseite festgehalten werden [2]), während sich dieselben bei I bis VIII auf der Naphtalinseite befänden. Die optische Anomalie wäre dann nur scheinbar, und in Wirklichkeit durch eine principielle Constitutionsverschiedenheit bedingt.

Des Weiteren hat das Studium des Rosindulins der Benzolreihe, des Aposafranins (X), ergeben, dafs dieser Körper in optischer Beziehung nicht etwa zu den Rosindulinen der vorstehend besprochenen Reihe gehört, sondern vielmehr das Anfangsglied einer andern Reihe (X bis XII) bildet:

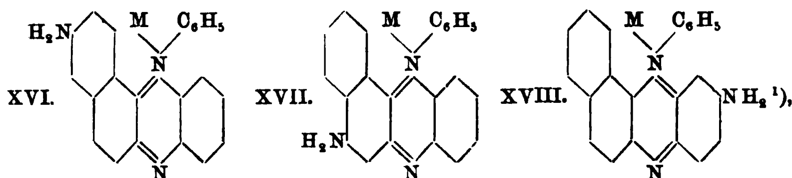


Innerhalb dieser Reihe wächst und verschiebt sich die Absorption in regelmäfsiger Weise mit zunehmendem Molekulargewichte.

Endlich zeigte die Vergleichung von sechs Isomeren des Rosindulins (XIII bis XVIII), von denen sich die drei ersten vom Phenylnaphtophenazonium, die drei letzten vom Phenyl-i-naphtophenazonium ableiten:



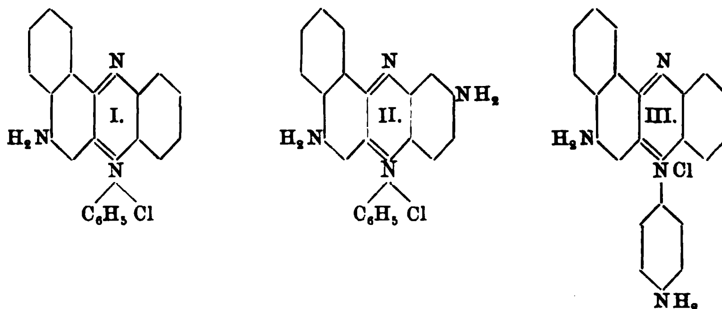
[1]) Jahrb. 8, 451 ff. (1898). — [2]) Wie es in der Formel IX schon zum Ausdruck gebracht ist.



dafs zwar die Einführung einer Aminogruppe an Stelle von Wasserstoff in allen Fällen die Absorption verstärkt und nach dem rothen Ende des Spectrums verschiebt, dafs jedoch der Grad dieser Aenderung von dem Orte der Aminogruppe in hohem Mafse abhängig ist. Befindet sich, wie in XIII, XVI, XVIII, die Aminogruppe in p-Stellung zum Azinstickstoff, so resultirt ein gelblichrothes bis fuchsinrothes Product; dagegen sind die Körper XV und XVII, welche die Aminogruppe in p-Stellung zum fünfwerthigen Azoniumstickstoff enthalten, blauviolett bis grünlichblau. Der Einflufs ist also im letzteren Falle gröfser als im ersteren, und ferner in den Derivaten des Phenyl-i-naphtophenazoniums gröfser, als in denjenigen des Phenylnaphtophenazoniums.

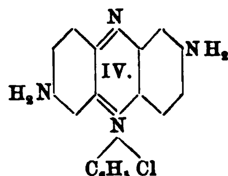
Aus den weiteren Experimentaluntersuchungen, welche F. Kehrmann mit einer Reihe von Schülern ausgeführt hat[2]), kann hier nur kurz das Folgende erwähnt werden. Die Einführung weiterer Aminogruppen in das Rosindulin zeigte sich von weitgehendem tinctoriellem Effecte, wobei wieder die Stellung im Moleküle einen sehr wesentlichen Einflufs erkennen liefs.

So wird die gelblichrothe Farbe des Rosindulins (I) durch Einführung einer NH_2-Gruppe in den Benzolkern, und zwar in p-Stellung zum Azoniumstickstoff, in Blauviolett verändert (II), während zugleich die Fluorescenz verschwindet; dagegen wirkt die Einführung einer NH_2-Gruppe in das am Azoniumstickstoff haftende Phenyl (III) kaum merklich verdunkelnd auf das Roth der Stammsubstanz:



[1]) Im Original sind bei XVIII die Doppelbindungen unrichtig gestellt. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 3076, 3087, 3097 (1898); 32, 927, 932, 939, 2627, 2633 (1899).

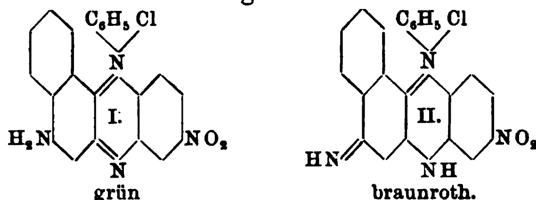
Aus diesen und ähnlichen Thatsachen wird z. B. vorausgesagt, dafs das bisher unbekannte Isomere des Phenosafranins (IV)



ein violetter bis blauer Farbstoff sein mufs.

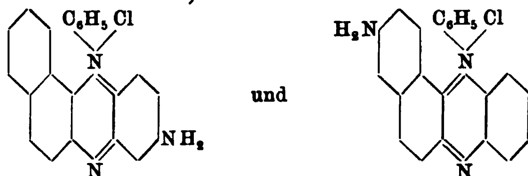
Um die zahlreichen Substitutionsproducte des Phenylnaphtophenazoniums bezeichnen zu können, werden die 15 Wasserstoffatome seines Moleküls beziffert. In der That ist hier die Anzahl der theoretisch möglichen isomeren Substitutionsproducte enorm: es sind nicht weniger als 13 Monoderivate und 81 Diderivate bei Gleichheit beider Substituenten, deren Zahl auf 160 steigt, wenn beide Substituenten verschieden sind.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten eines Nitro-i-rosindulins. Es bildet zwei Modificationen, welche durch Einwirkung von Salzsäure verschiedener Concentration wechselseitig in einander verwandelt werden können. Diese Isomerie wird dadurch erklärt, dafs der einen der beiden Verbindungen (I) o-chinoide, der anderen (II) p-chinoide Constitution zugeschrieben wird:



Dieser Sachverhalt ist um so überraschender, als in früheren Fällen nur die freien Basen in beiden Modificationen erhalten werden konnten, die Salze aber nur in der o-chinoiden Form; diesmal sind es gerade die Salze, welche in beiden Zuständen vorkommen.

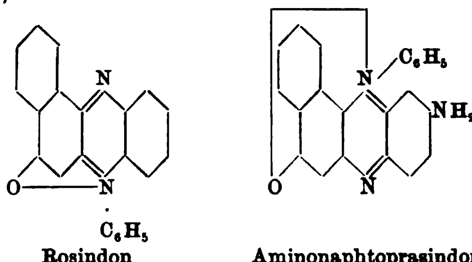
Ferner wurden wieder vier neue Isomere des Rosindulins dargestellt, das sechste, siebente, achte und neunte; Nr. VI und VII entsprechen den Formeln [1])



[1]) Das siebente ist schon S. 416 unter XVI aufgeführt.

während für Nr. VIII und IX die Constitution noch nicht festgestellt ist.

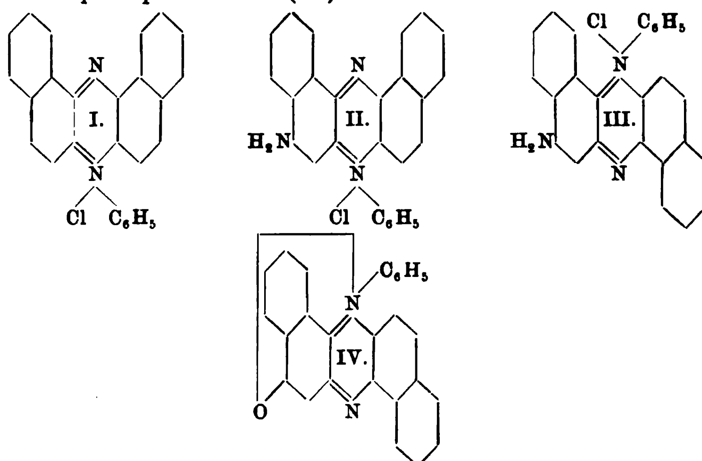
Einen neuen Typus von Verbindungen, welche einen sechsgliedrigen, aus vier Kohlenstoff-, einem Sauerstoff- und einem Stickstoffatom bestehenden Ring enthalten, stellen die von Kehrmann als Prasindone bezeichneten Körper dar; sie werden den schon früher bekannten Rosindonen gegenübergestellt, welche aber einen nur fünfgliedrigen, den Brückensauerstoff enthaltenden Ring aufweisen:



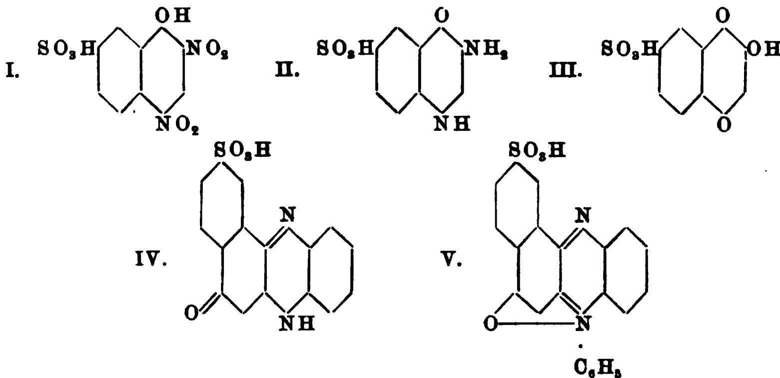
Rosindon Aminonaphtoprasindon.

Während die Rosindone roth bis rothviolett gefärbt sind, kommt den Prasindonen eine blaugrüne bis reingrüne Farbe zu. — Hinsichtlich der Bildung der neuen Körper mufs auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Im weiteren Verlaufe dieser Untersuchungen wurde dann auch das Phenyldinaphtazonium (I), sowie das „Rosindulin des Dinaphtazoniums“ oder Aminophenyldinaphtazonium (II) dargestellt; ferner verschiedene Derivate des Phenyl-i-dinaphtazoniums, wie das Aminophenyl-i-dinaphtazonium (III) und das Dinaphtoprasindon (IV):



Weiter sind noch folgende Arbeiten zu erwähnen. Fr. Gaefs [1]) führte das Naphtolgelb S, 2,4-dinitro-1-naphtol-7-sulfosäure (I) über die entsprechende Diamidosäure in Amido-α-naphtochinonimidsulfosäure (II) und weiter in die entsprechende Oxysäure (III) über. Diese lieferte durch Condensation mit o-Phenylendiamin das Eurhodol IV; mit Phenyl-o-phenylendiamin die Rosidonsulfosäure V:



G. F. Jaubert [2]) hat über die, schon vor mehreren Jahren erwähnten [3]) „Methosafranine" nähere Angaben gemacht, auf welche hiermit verwiesen sei.

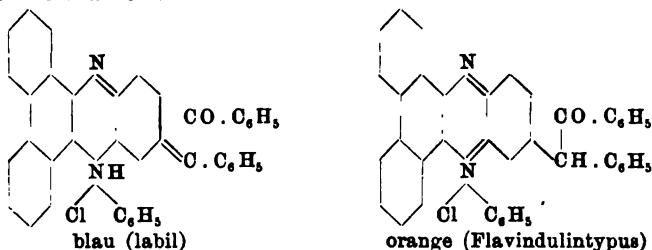
F. Kehrmann und Zenaide Kikine [4]) stellten durch Condensation von Mono- und Dinitrophenanthrenchinon mit Phenyl-o-phenylendiamin ein Mono- und ein Dinitroflavindulin, und aus diesen durch Reduction das entsprechende Mono- (I oder II) bezw. Diaminoflavindulin (III) dar:

Ersteres ist ein grünbrauner, letzteres ein gelblichgrüner Farbstoff.

Fr. Sachs [5]) studirte auf Veranlassung von P. Ehrlich die

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 231 (1899). — [2]) Bull. Soc. Chim. Paris 21, 18. — [3]) Jahrb. 5, 483 (1895). — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2633 (1899). — [5]) Ibid. 31, 3073 (1898).

Einwirkung einer Reihe von Methylenverbindungen auf Flavindulin in Gegenwart von alkoholischer Natronlauge. Mit Desoxybenzoïn, $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_5$, erhielt er so einen Körper, der in zwei verschieden gefärbten Modificationen auftritt und folgendermafsen formulirt wird:

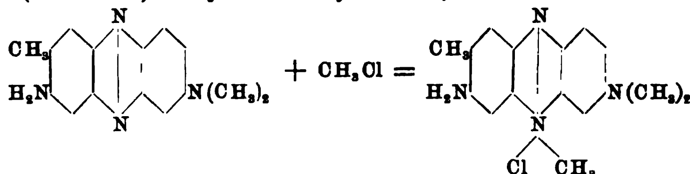


blau (labil) orange (Flavindulintypus)

Durch Elektrolyse eines Gemisches von Anilinchlorhydrat und Anilin erhielt E. C. Szarvasy[1]) neben Azophenin die Induline $C_{18}H_{13}N_3$ [2]), $C_{24}H_{18}N_4$, $C_{30}H_{23}N_5$.

E. Diepolder hat seine, im vorigen Jahre[3]) besprochenen Untersuchungen über Oxydation des Aethyl-o-aminophenols auf das homologe Methyl-o-aminophenol ausgedehnt[4]). Er gelangte dabei zu Resultaten, welche durchaus den früher gefundenen entsprechen, weshalb dieser kurze Hinweis genügen wird.

Aus der Patentliteratur ist Folgendes zu erwähnen. Einen alkaliechten, rothen Phenazinfarbstoff stellte das Farbwerk Griesheim a. M., Noetzel, Istel u. Co., dar durch Anlagerung von Chlor-(oder Jod-)methyl an Toluylenroth[5]):



Er gehört in die Classe der oben erwähnten Methosafranine Jaubert's und ist identisch mit dem im D. R.-P. 69 188[6]) beschriebenen Farbstoff.

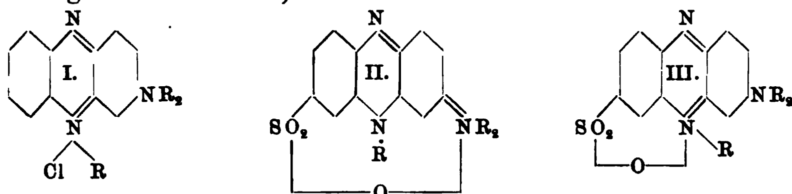
Die Actienges. f. Anilinfabr. in Berlin[7]) hat das im vorigen Jahre besprochene D. R.-P. 97118[8]) von den i-Rosindulinen auf

---

[1]) Proc. Chem. Soc. 15, 194. — [2]) Ein Indulin dieser Formel ist schon seit mehreren Jahren aus der Liste der existirenden Verbindungen gestrichen [vergl. Jahrb. 5, 483 f. (1895)]. — [3]) Jahrb. 8, 446 (1898). — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3520 (1899). Schwefelsaures Monomethyl-o-aminophenol, mit Hydrochinon gemischt, bildet den unter dem Namen „Ortol" im Handel befindlichen photographischen Entwickler. — [5]) D. R.-P. 101487 v. 10. Mai 1898. — [6]) Jahrb. 3, 480 (1893). — [7]) D. R.-P. 102362 v. 19. April 1898. — [8]) Jahrb 8, 461 (1898).

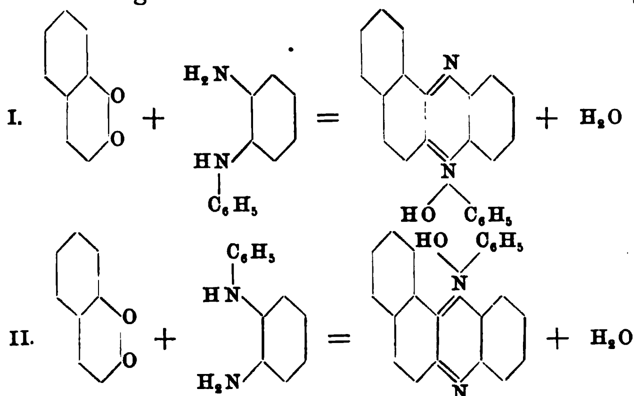
die Aposafranine übertragen und erhielt durch Behandlung der freien Basen oder leicht dissociirender Salze derselben mit primären Aminen in Gegenwart von Sauerstoff oder oxydirenden Körpern die entsprechenden Safranine.

Wie dieselbe Firma gefunden hat[1]), gehen Aposafranine von der allgemeinen Formel I durch Behandeln mit Sulfiten oder Bisulfiten in der Wärme in Leukoverbindungen über, welche sich an der Luft zu Farbstoffsulfosäuren oxydiren. Die Patentschrift ertheilt denselben die Formel II, man wird sie aber vielleicht richtiger III schreiben[2]):



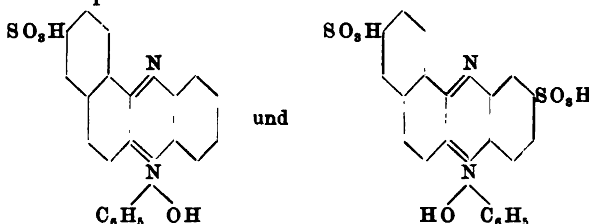
Die neuen Sulfosäuren färben Wolle in saurem Bade ähnlich den nichtsulfirten Producten. Durch Behandeln mit Aetzalkali gehen sie unter Abspaltung der Sulfogruppe in Safraninone über; durch Ammoniak oder Amine in Safranine.

F. Kehrmann in Genf nahm ein Patent auf die Darstellung von Sulfosäuren des Phenylnaphtophenazoniums und seiner Homologen[3]). Wie Verfasser früher gefunden, condensirt sich β-Naphtochinon mit alphylirten[4]) o-Diaminen unter Bildung von Azoniumverbindungen. Die Reaction verläuft in zwei Richtungen[5]):



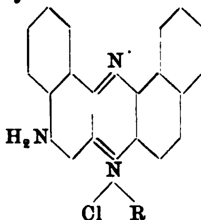
[1]) D. R.-P. 102458, 103687 v. 5. Juli 1898. — [2]) Vergl. Jahrb. 8, 456 (1898). — [3]) D. R.-P. 99609 v. 12. Dec. 1897. — [4]) Vgl. Kap. Organ. Chemie, S. 90. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2318, 2972 (1896); 30, 2629 (1897); vergl. Jahrb. 1, 479 (1891); 4, 543 (1894); 6, 463 (1896).

In analoger Weise liefert die 1,2-Naphtochinon-4-sulfosäure mit Phenyl-o-phenylendiamin zwei isomere Phenylnaphtophenazoniumsulfosäuren [1]). Dieselben lassen sich nur auf sehr umständliche Weise von einander trennen, und sind auch wegen des nicht einheitlichen Verlaufes der Reaction technisch bedeutungslos. Dagegen reagirt die 1,2-Naphtochinon-6-sulfosäure unter entsprechenden Verhältnissen glatt unter Bildung einheitlicher Producte. So wurden mit Phenyl-o-phenylendiamin, bezw. dessen Sulfosäure die beiden Körper



erhalten. Sie sollen zur Herstellung von Farbstoffen verwendet werden. Die Lösungen beider sind gelb und zeigen grüne Fluorescenz.

Das Farbwerk Griesheim a. M., Noetzel, Istel u. Co. [2]), erhielt einen rothen basischen Naphtazoniumfarbstoff, indem es das durch reducirende Spaltung des 1-Naphtalinazo-2-äthylnaphtylamins, $C_{10}H_7 . N{=}N . C_{10}H_6 . NH . C_2H_5$, entstehende Basengemisch α-Naphtylamin und 1-Amido-2-Aethylamidonaphtalin, $C_{10}H_6 . NH_2 . NHC_2H_5$, oxydirte. Das Product entspricht der Formel:

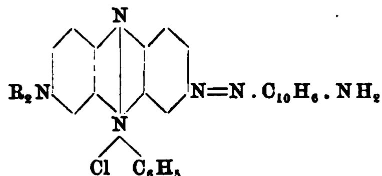


Der Farbstoff löst sich in Alkohol mit gelbbrauner Fluorescenz; die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist blau und geht auf Zusatz von Wasser durch Grüngelb in Roth über. Wolle, Seide und tannirte Baumwolle färbt er in scharlachrothen Tönen.

Wasserlösliche Safraninazofarbstoffe erhielten die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. [3]) aus den unsymmetrisch dialkylirten Safraninen durch Diazotiren und Combiniren mit α- und β-Naphtylamin. Je 1 Mol.

[1]) Jahrb. 6, 464 (1896). — [2]) D. R.-P. 99545 v. 18. Febr. 1898. — [3]) D. R.-P. 99574 v. 17. Sept. 1897; 104906 v. 25. Sept. 1897.

des Safranins wird mit 1 Mol. eines der beiden Naphtylamine combinirt; es resultiren so eine Reihe blauer bis grünblauer basischer Farbstoffe des allgemeinen Typus:



Diesen entspricht das aus gleichen Molekülen diazotirtem Safranin und β-Naphtol entstehende Indoinblau. Dagegen erhielt dieselbe Firma[1]) aus 1 Mol. β-Naphtol und 2 Mol. eines diazotirten asymmetrischen Dialkylsafranins gleichfalls eine Reihe basischer Farbstoffe, welche sich von den aus molekularen Mengen von diazotirtem asymmetrischem Dialkylsafranin und β-Naphtol entstehenden durch gröfsere Waschechtheit und Alkalibeständigkeit, auch durch die reiner blaue Farbe ihrer Lösung und verschiedene Reactionen unterscheiden. Die Constitution dieser neuen Farbstoffe mufs einstweilen dahingestellt bleiben, da nach den bisher bekannten Kuppelungsgesetzen das β-Naphtol nur einen Diazorest in sein Molekül aufzunehmen vermag.

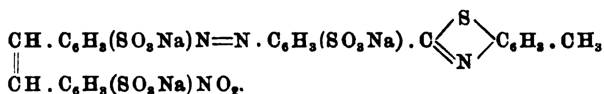
Thiazolfarbstoffe.

Durch Einwirkung alkalischer Oxydationsmittel auf Dehydrothiotoluidinsulfosäure und Primulin erhielt das Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt u. Co.[2]) gelbe, direct färbende Baumwollfarbstoffe, welche den aus p-Nitrotoluolsulfosäure durch Erhitzen mit Natronlauge entstehenden und als Sonnengelb, Curcumin S, Directgelb u. s. w. bezeichneten Producten[3]) sehr nahe stehen. Zwischenfarbstoffe, welche sich von der p-Nitrotoluolsulfosäure einerseits und von Thiazolverbindungen andererseits ableiten und welche ebenfalls ungebeizte Baumwolle orangegelb färben, entstehen, indem die beiderseitigen Ausgangskörper zusammen mit schwacher Kali- oder Natronlauge erwärmt werden. Ebenso wie die Farbstoffe der Directgelbgruppe, gehen auch die Producte, welche Gegenstand dieser Patente sind, durch Reductionsmittel in neue Farbstoffe über, welche ungebeizte Baumwolle orange färben und sich durch Licht-, Chlor- und Alkaliechtheit auszeichnen sollen.

Unter den von J. R. Geigy u. Co. in Basel dargestellten gelben Baumwollfarbstoffen aus p-Dinitrodibenzyldisulfosäure,

[1]) D. R.-P. 105433 v. 11. Nov. 1898. — [2]) D. R.-P. 99575, 100421 v. 6. März 1897. — [3]) Jahrb. 3, 438 (1893); 5, 431 (1895); 8, 425 (1898).

welche in dem Abschnitte „Azoxyfarbstoffe“ (s. oben S. 388) besprochen sind, befindet sich auch eine Combination mit Dehydrothiotoluidinsulfosäure, welche in der Patentschrift[1]) formulirt wird:



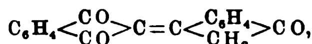
Zu den Primulinazofarbstoffen gehört das Diaminrosa verschiedener Marken von L. Cassella u. Co. Nach Angabe von H. Erdmann[2]) enthalten diese Producte 1-Chlor-8-Naphtol-3,6-Disulfosäure, wahrscheinlich gekuppelt mit Dehydrothiotoluidinsulfosäure.

Oxyketonfarbstoffe.

Die Oxyketonkörper, zu denen, wie man jetzt weifs, der gröfste Theil der natürlichen Pflanzenfarbstoffe gehört, nehmen das Interesse in stets wachsendem Mafse in Anspruch und sind auch im verflossenen Jahre wieder von den verschiedensten Seiten bearbeitet worden. In Rücksicht auf den schon jetzt bedeutenden Umfang des Gebietes ist die Einführung kurzer und bezeichnender Namen für die Stammkörper eine Erleichterung für die Orientirung und daher immer zu begrüfsen. Diesmal sind zwei solche Bereicherungen der Nomenclatur zu verzeichnen: für das Benzalacetophenon



schlugen St. v. Kostanecki u. J. Tambor[3]) wegen der gelbrothen Farbe seiner Hydroxylderivate den Namen Chalkon und zugleich eine geeignete Bezifferung zur Unterscheidung der isomeren Substitutionsproducte vor. Der Körper



welcher in neuerer Zeit als Muttersubstanz von Farbstoffen Interesse erregte[4]) und durch die sehr schleppenden Namen „Anhydrobisdiketohydrinden“ oder „Anhydrodiindandion“ bezeichnet wurde, ist von W. Wislicenus[5]) passend Bindon getauft worden.

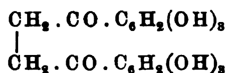
Im Anschlusse an seine im vorigen Berichte erwähnten Beobachtungen[6]) hat A. G. Perkin[7]) eine weitere Zahl von sauren

---

[1]) D. R.-P. 100613 v. 18. Juli 1897. — [2]) Chem. Ind. 1900, S. 5. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1921 (1899). — [4]) Jahrb. 7, 410, 451 (1897); 8, 465 (1898). — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2935 (1898). — [6]) Jahrb. 8, 469 (1898). — [7]) Proc. Chem. Soc. London 15, 65.

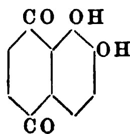
krystallinischen Alkalisalzen der Oxyketonfarbstoffe dargestellt. Die Bildung dieser Verbindungen wird als charakteristisch für Farbstoffe mit o-ständigen Hydroxylen bezeichnet. Beispiele sind: die rothgelben Alkalisalze von Quercetin, Morin u. s. w.; die violetten Nadeln von Alizarinkalium, $C_{14}H_7O_4K$, und von Anthragallolkalium, $C_{14}H_7O_5K$, ferner das in rothen Nadeln krystallisirende Purpurinnatrium, $C_{14}H_7O_5Na$.

Bei der Condensation von Bernsteinsäureanhydrid mit Pyrogallol bilden sich, wie G. von Georgivics gefunden hat [1] und wie schon in dem Abschnitte „Triphenylmethanfarbstoffe" erwähnt wurde, mehrere Producte. Hier ist noch der als Digallacyl bezeichnete Körper:



anzuführen. An sich farblos, löst er sich in Alkali mit gelber Farbe; die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gleichfalls gelb, wird aber bei gelindem Erwärmen, sowie auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv violett.

Verschiedene Publicationen beziehen sich auf die Naphtazaringruppe. Das Naphtazarin selbst, ein Dioxynaphtochinon der Formel:



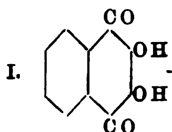
war Gegenstand mehrerer Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. [2]. Der Farbstoff wird bekanntlich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Dinitronaphtalin bereitet. Behandelt man die „Naphtazarinschmelze" mit saurer Zinnchlorürlösung, so entsteht eine schwer lösliche Leukoverbindung, welche direct oder als Bisulfitverbindung zur Erzeugung eines echten grünlichen Schwarz auf chromirter Wolle benutzt werden kann. — Andererseits wird durch Oxydation aus dem „Zwischenproducte der Naphtazarinbildung" ein lichtechtes Chromschwarz erhalten. — Ferner wurden aus Naphtazarin durch Condensation mit aromatischen Aminen neue Farbstoffe erhalten, deren Chromlacke bedeutend blaustichiger sind als der des Naphtazarins selbst und welche entweder als solche oder in Form ihrer Bisulfitverbindungen benutzt werden sollen [3]. — Endlich läfst sich das

---

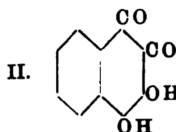
[1] Monatsh. f. Chem. 20, 450. — [2] D. R.-P. 101 152 v. 13. März 1897; 101 525 v. 17. Nov. 1896; 101 371 v. 5. März 1898; 101 372 v. 6. März 1898; 103 150 v. 7. Nov. 1897. — [3] Vgl. Jahrb. 7, 447 (1897).

„Zwischenproduct der Naphtazarinbildung“ durch Condensation mit Phenolen in neue Farbstoffe überführen.

Th. Zincke u. A. Ossenbeck[1]) haben das i-Naphtazarin[2]) von Neuem bearbeitet. Dasselbe ist ein α-Naphtochinonderivat der Formel I, während die isomere β-Verbindung II höchst wahrscheinlich nicht beständig ist, sondern wie viele β-Naphtochinonderivate sofort in die α-Verbindung übergeht:

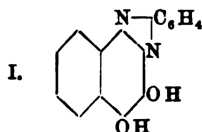


I.

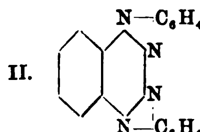


II.

Hieraus erklärt es sich wohl, dafs das i-Naphtazarin sowohl aus α- wie aus β-Naphtachinon erhalten werden kann. — Mit o-Phenylendiamin entsteht in erster Linie das Dioxynaphtophenazin (I); bei Ueberschufs des Diamins und längerer Einwirkung das Naphtodiphenazin (II):

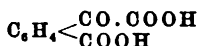


I.



II.

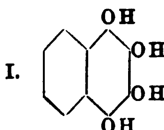
In Natronlauge löst sich das i-Naphtazarin mit tiefblauer Farbe; die Lösung wird aber beim Stehen an der Luft bald farblos in Folge einer Oxydation, durch welche das i-Naphtazarin in Kohlensäure und Phenylglyoxylcarbonsäure (Phtalonsäure):



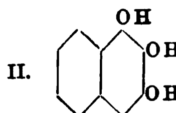
$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.COOH\\COOH\end{matrix}$$

verwandelt wird.

Durch Hydrirung geht das i-Naphtazarin in Tetraoxynaphtalin (I) und weiter in Naphtopyrogallol (II) über:



I.

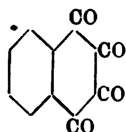


II.

I wird sehr leicht wieder in i-Naphtazarin zurückverwandelt. — Durch Oxydationsmittel, wie Salpetersäure und Chlor, wird das i-Naphtazarin in Tetraketohydronaphtalin:

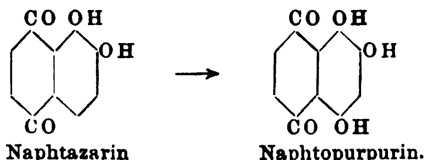
---

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 307, 1 (1899). — [2]) Jahrb. 2, 493 (1892); 3, 478 (1893); 5, 138 (1895); 7, 446 (1897).



übergeführt.

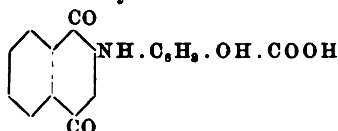
Die Analogie des Naphtazarins mit dem Alizarin ist oft hervorgehoben. Einen neuen Beitrag dazu liefert eine Beobachtung von G. F. Jaubert[1]) über sein Verhalten bei der Oxydation. Alizarin kann bekanntlich unter Aufnahme einer dritten Hydroxylgruppe in Purpurin übergeführt werden. Ebenso geht Naphtazarin durch Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure in ein als Naphtopurpurin bezeichnetes Trioxynaphtochinon über, welchem auf Grund dieser Bildung mit einem gewissen Grade von Wahrscheinlichkeit die dem Purpurin entsprechende Constitution zugeschrieben wird:



Naphtazarin Naphtopurpurin.

Letzteres bildet braunrothe Nadeln, mit Thonerde gebeizte Baumwolle färbt es karminroth, Wolle in saurem Bade braun. Die Stellung der dritten Hydroxylgruppe wurde wohl nur aus der Analogie der Bildungsweise des Purpurins geschlossen.

A. Fischer u. F. Schaar-Rosenberg[2]) erhielten durch Vereinigung von α-Naphtochinon und 5-Amidosalicylsäure die α-Naphtochinonamidosalicylsäure:

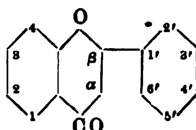


welche chromirte Wolle rothviolett färbt.

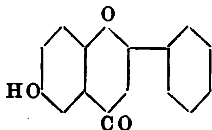
Auf dem Flavongebiete sind wieder zahlreiche synthetische Arbeiten von St. v. Kostanecki und seinen Schülern ausgeführt worden. Einige derselben ergaben statt der erwarteten Flavonkörper Derivate des isomeren Benzalcumaranons[3]); auf diese kann hier nur verwiesen werden[4]). Zur Erläuterung der Isomerien bei den Flavonderivaten dient das folgende Schema:

---

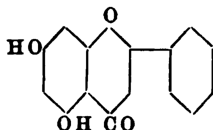
[1]) Compt. rend. 129, 684. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 83 (1899). — [3]) Jahrb. 8, 467 (1898). — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 309, 315, 318, 2257, 2260 (1899).



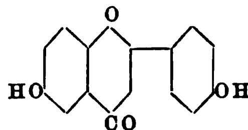
Es wurde zunächst ein 3-Bromflavon[1]) dargestellt; ferner die folgenden Körper[2]):



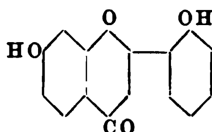
2-Oxyflavon



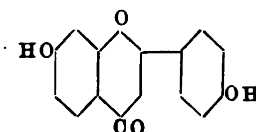
1, 3-Dioxyflavon, Chrysin



2, 4'-Dioxyflavon



3, 2'-Dioxyflavon



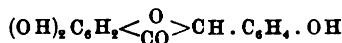
3, 4'-Dioxyflavon.

Ferner zwei Derivate des α-Naphtoflavons[3]), das 4'-Oxy-α-Naphtoflavon und das 2'-Aethoxy-α-Naphtoflavon.

Die angewandten synthetischen Methoden können hier nicht besprochen werden; die erhaltenen Oxyflavone sind sämmtlich schwach gelb gefärbt und geben gelbe Alkalilösungen; einige zeigen in alkalischer oder concentrirt schwefelsaurer Lösung schwach grüne Fluorescenz.

Von Untersuchungen über Flavonderivate des Pflanzenreiches ist Folgendes zu berichten:

Das Luteolin ist nach früheren Untersuchungen[4]) 1,3,3',4'-Tetraoxyflavon. A. G. Perkin[5]) fand, dafs es bei vorsichtiger Alkalischmelze „Acetylcatechol", $CH_3.CO.C_6H_3(OH)_2$, liefert, worin er eine Bestätigung der angenommenen Constitutionsformel erblickt. Derselbe fand ferner Luteolin als Bestandtheil des Färberginster (Genista tinctoria); daneben einen neuen, als Genisteïn bezeichneten Farbstoff $C_{14}H_{10}O_5$[6]). Nach den dargestellten Derivaten und dem Verhalten in der Alkalischmelze wird dem Genisteïn vorläufig die Formel eines Trioxyphenylketocumaranans:

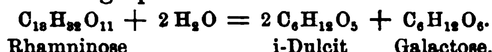

$$(OH)_2C_6H_2<{}^{O}_{CO}>CH.C_6H_4.OH$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2951 (1898). — [2]) Ibid. 32, 321, 326, 1030, 1034, 1037, 1926, 2448 (1899). — [3]) Jahrb. 8, 468 (1898). — [4]) Jahrb. 6, 479 (1896). — [5]) Proc. Chem. Soc. 15, 242. — [6]) A. G. Perkin u. F. G. Newbury, Proc. Chem. Soc. 15, 179.

zugeschrieben. — Der Farbstoff des Haidekrautes (Calluna vulgaris) wurde mit Quercetin identificirt. — Die Blätter von Rhus cotinus (Fisetholz) enthalten nach A. G. Perkin[1]), entgegen früherer Angabe, nicht Quercetin, sondern Myricetin; dagegen findet sich Quercetin in den Blättern von Rhus rhodanthema.

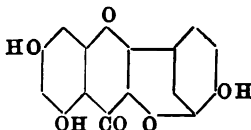
In den Blättern von Eucalyptus makrorhyncha fand H. G. Smith[2]) einen gelben, als Myrticolorin bezeichneten Farbstoff, $C_{27}H_{28}O_{16}$. Es ist ein Glycosid, welches durch Hydrolyse in Galactose und Quercetin zerfällt.

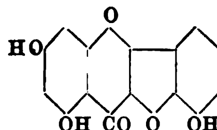
Das Rhamnetin, der Farbstoff der Gelbbeeren, findet sich in letzteren in Form eines Glycosids, des Xanthorhamnins. Letzteres liefert bei der Hydrolyse Rhamnetin und i-Dulcit (Rhamnose). Wie C. u. G. Tanret[3]) gefunden haben, tritt hierbei noch als drittes Spaltungsproduct Galactose auf; i-Dulcit und Galactose stammen aber ihrerseits aus einer „Saccharose“, $C_{18}H_{32}O_{11}$, welche beim Beginne der Hydrolyse des Xanthorhamnins entsteht und welche mit dem Namen Rhamninose belegt wird. Sie soll in folgendem Sinne gespalten werden:



$$\underset{\text{Rhamninose}}{C_{18}H_{32}O_{11}} + 2\,H_2O = \underset{\text{i-Dulcit}}{2\,C_6H_{12}O_5} + \underset{\text{Galactose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Zu den Flavonen gehört vielleicht auch eine von H. Kiliani in den Digitalisblättern aufgefundene gelbe Substanz, welche von Fr. Fleischer näher untersucht und als Digitoflavon bezeichnet wurde[4]). Die Zusammensetzung des Digitoflavons ist $C_{15}H_{10}O_6$; es enthält drei Hydroxylgruppen. Bei der Kalischmelze wurde Phloroglucin und anscheinend Protocatechusäure erhalten; durch Erhitzen mit Schwefelsäure scheint Brenzcatechin gebildet zu werden. Für die Constitution zieht Verf. die beiden folgenden Formeln in Betracht:





Aus den Rückständen von der Gewinnung des Digitalins isolirten Adrian und A. Trillat[5]) einen gelben Farbstoff, welcher wohl auch der Flavongruppe angehören dürfte. Das Gleiche gilt wahrscheinlich von den folgenden Körpern:

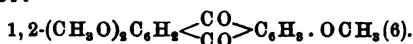
Das aus der Galangawurzel isolirte Kämpferid[6]) wurde neuerdings von G. Ciamician u. P. Silber[7]) untersucht, doch ist

[1]) Proc. Chem. Soc. 15, 183. — [2]) Journ. Chem. Soc. London 73, 697. — [3]) Compt rend. 129, 725. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1184 (1899). — [5]) Compt. rend. 129, 889. — [6]) St. v. Kostanecki, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 318 (1899). — [7]) Ibid. 32, 861 (1899).

die Arbeit noch nicht abgeschlossen. — Die in dem Holze des neuseeländischen Puriribaumes, Vitex littoralis enthaltenen Farbstoffe, welche von A. G. Perkin[1]) untersucht und als Vitexin und Homovitexin bezeichnet worden sind; ersteres entspricht der Formel $C_{15}H_{14}O_7$, letzteres $C_{16}H_{16}O_7$ oder $C_{18}H_{18}O_8$. — Das von A. G. Perkin[2]) aus dem Ginster (Spartium Scoparium) isolirte Scoparin. Dasselbe geht durch Erhitzen mit Jodwasserstoff, unter Abspaltung von Methyljodid, in einen neuen Farbstoff, Scopareïn, über; durch kochende Kalilauge wird es in Phloroglucin, Vanillinsäure und eine Verbindung, $C_9H_{10}O_3$, gespalten, welche in der Alkalischmelze Protocatechusäure liefert. — Eine von A. G. Perkin[3]) aus der Baumwollblüthe isolirte färbende Materie, das Gossypetin, $C_{16}H_{12}O_8$.

Auf dem Gebiete der Anthrachinonderivate liegen nur wenige theoretische Untersuchungen, dagegen eine beträchtliche Anzahl von Patenten vor.

A. Bistrzycki u. D. W. Yssel de Schepper[4]) stellten auf synthetischem Wege eine ganze Anzahl von Anthranolderivaten dar und erhielten bei dieser Gelegenheit auch den Flavopurpurintrimethyläther:



$$1,2\text{-}(CH_3O)_2C_6H_2<^{CO}_{CO}>C_6H_3 . OCH_3(6).$$

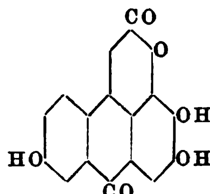
Fr. Slama[5]) stellte verschiedene Halogenderivate des Anthragallols dar; das Monobromderivat, $C_{14}H_7BrO_5$, wurde durch Erhitzen mit Aetzkali in ein Tetraoxyanthrachinon, $C_{14}H_4O_2(OH)_4$, übergeführt, welches in grünen Nadeln sublimirt und sich in Alkali und in Schwefelsäure mit rother Farbe löst.

O. Hesse hat eine neue gröfsere Arbeit über Rhabarberstoffe und verwandte Körper veröffentlicht[6]). Danach ist zwischen Rhabarbern verschiedenen Ursprunges ein bedeutender Unterschied in der Zusammensetzung zu constatiren. Aus dem chinesischen Rhabarber, Rheum officinale, wurde neben Chrysophansäure, Emodin und Rheïn[7]) ein als Rhabarberon bezeichneter Körper, $C_{15}H_{10}O_5$ (isomer mit Emodin) isolirt, welcher, abweichend von der Chrysophansäure, in Sodalösung mit purpurrother Farbe löslich ist. Im Ganzen liegen die Ergebnisse der Arbeit mehr auf pharmaceutisch-chemischem Gebiete, weshalb hier auf weitere Einzelheiten nicht eingegangen werden kann. In einer Schlufsbemerkung werden für Chrysophansäure, Emodin, Rheïn und Rhabarberin Vermuthungen über die Stellung der Hydroxylgruppen im Anthra-

[1]) Journ. Chem. Soc. London 73, 697. — [2]) Proc. Chem. Soc. London 15, 123. — [3]) Ibid. 15, 161. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2790 (1898). — [5]) Chem. Centralbl. 1899, 2, 966. — [6]) Liebig's Ann. d. Chem. 309, 32. — [7]) Ueber letzteres vergl. Jahrb. 5, 507 (1895).

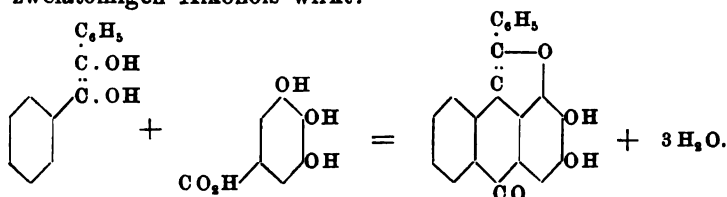
chinonmoleküle ausgesprochen, deren Berechtigung beim Mangel irgend welcher Begründung sich der Beurtheilung entzieht.

Fr. Slama[1]) erhielt durch Condensation von p-Cumarsäure mit Gallussäure ein „Oxystyrogallol“, welchem die Formel:



zugeschrieben wird. Es löst sich in Schwefelsäure mit rother, in Alkali mit grüner Farbe[2]).

C. Graebe hat seine schon im vorigen Jahre[3]) kurz erwähnte Untersuchung über das Benzoingelb ausführlich publicirt[4]). Seine Bildung aus Benzoin und Gallussäure formulirt er in dem Sinne, dafs bei der Condensation das Benzoin in der tautomeren Form eines zweiatomigen Alkohols wirkt:



Da die chromophore CO-Gruppe nur einmal vorhanden ist, so bildet das Benzoingelb, abweichend von den eigentlichen Anthrachinonkörpern, wie das Trioxybenzophenon, gelbe Lacke. — Bei der Oxydation giebt der Farbstoff Benzoësäure und Phtalsäure; bei der Kalischmelze wurde nur Benzoësäure erhalten. Mit Brom giebt er ein Additionsproduct, $C_{21}H_{12}O_4Br_2$. Mit Hydroxylamin reagirt er nicht; durch Nitrobenzol wird er in einen stickstofffreien, in Alkali unlöslichen Körper verwandelt, welcher sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe und sehr intensiver rother Fluorescenz löst. Seine Analyse führte zu der Formel $C_{21}H_{10}O_2$, doch vermuthet Verf. wegen seiner aufserordentlichen Schwerlöslichkeit, dafs das Molekül ein complicirteres ist.

Aus der Patentliteratur ist zunächst ein Verfahren der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[5])

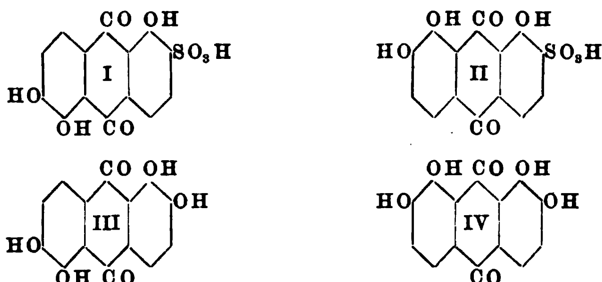
---

[1]) Chem. Centralbl. 1899, 2, 967. — [2]) Vergl. über Styrogallol: St. v. Kostanecki, Ber. d. d. chem. Ges. 20, 3140 (1887). — [3]) Jahrb. 8, 475 (1898). — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2975 (1898). — [5]) D. R.-P. 103860 v. 12. Juni 1898.

zu erwähnen, nach welchem die Regenerirung von Chromsäure aus den bei der Anthrachinondarstellung fallenden Chromoxydlaugen auf elektrolytischem Wege bewerkstelligt werden kann. Im Anschlusse hieran hat auch F. Regelsberger [1]) eine Mittheilung über denselben Gegenstand gemacht.

Eine Anzahl von Patenten beschäftigen sich, wie in den letzten Jahren immer, mit der Darstellung höher hydroxylirter Anthrachinonfarbstoffe, wobei aber zum Theil neue Wege eingeschlagen wurden.

Durch Verschmelzen von Anthrarufindisulfosäure [2]) und von Chrysazindisulfosäure (s. w. u.) mit Alkalien erhielten die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [3]) die Oxyanthrarufinsulfosäure (I) bezw. Oxychrysazinsulfosäure (II):



Dieselben sind einerseits selbst als Farbstoffe zu verwerthen, andererseits gehen sie durch Verschmelzen mit Alkali in die entsprechenden Tetraoxyanthrachinone (III und IV) über. Durch Oxydation liefern sie die Alizarin-Cyanine V u. VI:

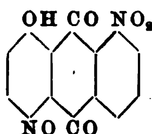


Die in diesen Berichten oft besprochene Darstellung von Polyoxyanthrachinonen durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Anthrachinon und Anthrachinonderivate läfst sich nach einem Patente der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [4]) durch Einhaltung niederer Temperaturen (60 bis 120°), Anwendung schwächeren Oleums (75 bis 95 Proc. SO_3) oder Zusatz bestimmter Mengen Borsäure in verschiedener Weise abstufen.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 1123. — [2]) Jahrb. 8, 473 (1898). — [3]) D. R.-P. 103686, 103988 vom 27. Mai 1898. — [4]) D. R.-P. 101220 vom 6. August 1897.

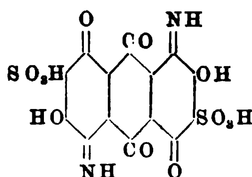
Zunächst erhält man hauptsächlich Anthrarufin, 1,5-Dioxyanthrachinon, neben wenig Chinizarin, 1,4-Dioxyanthrachinon; dann wahrscheinlich Oxychrysazin, 1,2,8-Trioxyanthrachinon(?); ferner Alizarinbordeaux, 1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon, und zuletzt Hexaoxyanthrachinon. Es entstehen also nach diesem Verfahren hauptsächlich binucleare Oxyanthrachinone.

Durch vorsichtige Behandlung von Dinitroanthrachinonen mit rauchender Schwefelsäure von 10 bis 15 Proc. Anhydrid erhielten die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [1]) neue, sehr reactionsfähige Körper. Der aus 1,5-Dinitroanthrachinon entstehenden Verbindung ertheilt die Patentschrift die muthmafsliche Formel eines 1-Nitro-5-Nitroso-8-Oxyanthrachinons:



Der Körper giebt mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Nitrosoreaction; durch Einwirkung von Sulfiten entstehen wasserlösliche Sulfosäuren. Alkalische Reductionsmittel liefern 1,5-Diamido-8-oxyanthrachinon, welches durch Austausch der Amidogruppen gegen Hydroxyl in 1,5,8-Trioxyanthrachinon übergeht. Aehnliche Producte werden aus dem 1,8-Dinitroanthrachinon erhalten.

Bei energischerer Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf 1,5-Dinitroanthrachinon (Anwendung einer Säure von 10 bis 50 Proc. SO_3 bei 100 bis 150°, mit oder ohne Zusatz von Borsäure oder eines Reductionsmittels) entsteht die Disulfosäure eines Chinondiimids, welchem die Formel:



zugeschrieben wird [2]). Auch hier verhält sich 1,8-Dinitroanthrachinon ganz analog. — Die erhaltenen Verbindungen werden durch Wasser oder verdünnte Säuren unter Abspaltung von Ammoniak in Anthradichinone [3]) der entsprechenden Hexaoxyanthrachinondisulfosäuren übergeführt.

---

[1]) D. R.-P. 104282 vom 6. April 1898. — [2]) D. R.-P. 105567 v. 20 Oct. 1897. — [3]) Vgl. Jahrb. 3, 504 f. (1893).

Das im vorigen Berichte erwähnte Verfahren zur Darstellung von Polyoxyanthrachinonen durch Einwirkung von Schwefelsesquioxyd auf Dinitroanthrachinon [1]) wurde von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [2]) auf eine ganze Reihe nitrirter Anthrachinonderivate ausgedehnt. Die 10 aus den β-Nitroverbindungen des Alizarins, Flavo- und Anthrapurpurins erhaltenen Producte färben auf Chrombeizen intensiv blau.

Für die Technik der Polyoxyanthrachinone ist ferner noch ein Patent der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [3]) von Interesse, nach welchem in den Sulfosäuren dieser Farbstoffe [4]) die Sulfogruppen durch Einwirkung von Reductionsmitteln in saurer wässeriger Lösung bei 100° als Schwefelwasserstoff abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt werden können.

Eine ganze Anzahl der im Berichtsjahre ertheilten Patente haben auch wieder die Darstellung stickstoffhaltiger Oxyanthrachinone zum Gegenstande.

Das im vorigen Jahre erwähnte Dinitrochrysazin [5]) haben die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [6]) durch Reduction in das entsprechende Diamidochrysazin, 4,5-Diamido-1,8-Dioxyanthrachinon übergeführt, welches ungebeizte Wolle in röthlich-blauen, chromirte Wolle in grünlich-blauen Tönen anfärbt. Das isomere Diamidoanthrarufin, 4,8-Diamido-1,5-Dioxyanthrachinon färbt die Faser nicht.

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. [7]) haben Anthraflavin und i-Anthraflavin (1,6- bezw. 1,7-Dioxyanthrachinon), die Zwischenproducte der Flavopurpurin- bezw. Anthrapurpurinschmelze, welche an sich nicht die Eigenschaften von Beizfarbstoffen besitzen, durch Sulfiren, Nitriren und Amidiren in Diamidoanthraflavin- und Diamido-i-anthraflavindisulfosäure, $C_{14}H_2(SO_3H)_2(NH_2)_2(OH)_2$, übergeführt. Beide sind ausgesprochene Säure- und Beizfarbstoffe (was wohl auf Orthostellung der NH_2- zu den OH-Gruppen beruht). Die sauren Färbungen sind gelbroth und gehen durch nachträgliche Behandlung mit Chromfluorid in Blauroth über; auf chromirte Wolle werden direct bordeauxrothe Färbungen erzeugt. Beide gehen durch Oxydation in Tetraoxyanthrachinondisulfosäuren, $C_{14}H_2(SO_3H)_2(OH)_4$, über; es sind Beizen- und Säurefarbstoffe, welche mit Aluminium rothe, mit Chromfluorid violette Färbungen geben. Diamidoanthrachrysondisulfosäure liefert unter denselben Umständen Hexaoxyanthrachinondisulfosäure.

---

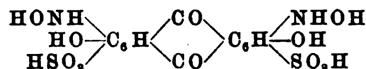
[1]) Vgl. Jahrb. 8, 474 (1898). — [2]) D. R.-P. 101486 v. 28. Dec. 1892. — [3]) D. R.-P. 103898 v. 11. Juni 1897. — [4]) Vgl. z. B. D. R.-P. 87729; Jahrb. 6, 485 (1896). — [5]) Jahrb. 8, 473 f. (1898). — [6]) D. R.-P. 101138 v. 23. Juli 1897. — [7]) D. R.-P. 99611 v. 31. Oct. 1897; 99612 v. 5. Nov. 1897; 99874 v. 12. Oct. 1897; 104244 v. 31. Oct. 1897.

Eine Diamidochrysazindisulfosäure, isomer mit der soeben besprochenen, sowie mit der Diamidoanthrarufindisulfosäure [1]), stellten die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [2]) aus dem Chrysazin (1,8-Dioxyanthrachinon) dar; derselben wird die Formel $C_{14}H_2(\overset{2,7}{SO_3H})_2(\overset{4,5}{NH_2})_2(\overset{1,8}{OH})_2$ zugeschrieben. Sie ist, gleich der Diamidoanthrarufindisulfosäure, ein blauer Säurefarbstoff für animalische Fasern, die Färbungen sind noch etwas grünstichiger als die des isomeren Anthrarufinderivates. Die tinctoriellen Eigenschaften beider werden auf die p-Stellung der OH- und NH_2-Gruppen bei gleichzeitiger Anwesenheit mindestens einer SO_3H-Gruppe zurückgeführt. — Besonders glatt läfst sich die Reduction der Dinitrochrysazin-, sowie der Dinitroanthrarufindisulfosäure zu den entsprechenden Diamidoverbindungen auf elektrolytischem Wege herbeiführen.

Dieselbe Diamidochrysazin- bezw. Diamidoanthrarufindisulfosäure erhält man nach einem Patente der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [3]) durch Behandlung von Dinitrochrysazin bezw. Dinitroanthrarufin mit einem Sulfit, wobei letzteres zugleich amidirend und sulfirend wirkt.

Auch das 1,7-Dioxyanthrachinon (Metabenzdioxyanthrachinon) läfst sich durch Sulfiren und Nitriren in eine Dinitro-1,7-dioxyanthrachinondisulfosäure überführen; sie liefert durch Reduction einen Farbstoff, welcher ungebeizte Wolle in saurem Bade violett, chromirte Wolle blau färbt [4]).

Werden die Nitroanthrachinone nur partiell reducirt, so entstehen, wie R. E. Schmidt u. L. Gattermann vor einigen Jahren feststellten [5]), die entsprechenden Hydroxylaminderivate. Durch dieselbe Reaction erhielten die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [6]) aus den oben besprochenen Dinitrodisulfosäuren des Anthrarufins und Chrysazins die isomeren Körper:



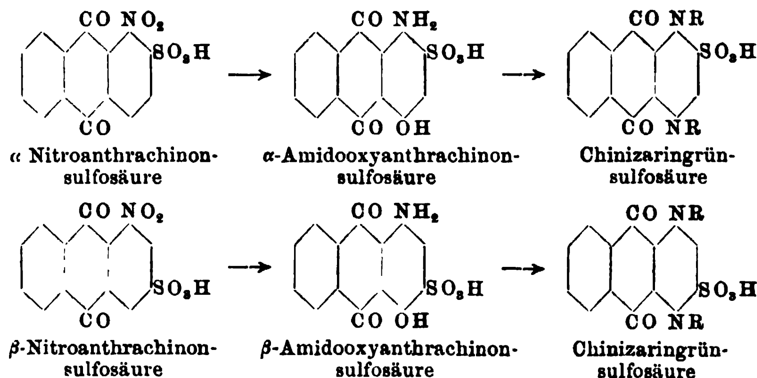
Beide sind durch grofse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet und färben ungebeizte, sowie chromirte Wolle in blauen Tönen, welche grünstichiger sind als die mit den Diamidokörpern erhaltenen.

Die Reactionen, welche zur Darstellung der Polyoxyanthrachinone führen, sind von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [7]) auch zur Erzeugung bromhaltiger Farb-

[1]) Jahrb. 8, 473 (1898). — [2]) D. R.-P. 100136 v. 9. Mai 1897; 105501 v. 15. Nov. 1898. — [3]) D. R.-P. 103395 v. 11. Aug. 1897. — [4]) Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld, D. R.-P. 104317 vom 24. Mai 1898. — [5]) Jahrb. 6, 484 (1896). — [6]) D. R.-P. 100137 v. 31. Aug. 1897. — [7]) D. R.-P. 99314 v. 25. Sept. 1897; 102532 v. 15. Febr. 1898.

stoffe derselben Gruppe benutzt worden, und zwar entweder indem Brom bei der Bildungsumsetzung mitwirkte, oder so, dafs die Ausgangskörper, ehe sie der Reaction unterworfen wurden, vorher bromirt waren. — Eine andere Function üben die Halogene bei einem derselben Firma patentirten Verfahren [1]), nach welchem Diamidoanthrachinone mit Chlor oder Brom bezw. halogenentwickelnden Mischungen behandelt werden. Es entstehen dadurch wohlcharakterisirte, krystallinische Verbindungen, von denen angenommen wird, dafs sie das Halogen zum Theil an Stickstoff gebunden enthalten und welche beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure in werthvolle Farbstoffe übergehen.

Auch die Verfahren, durch welche aus Anthrachinonkörpern durch Einführung von Aminresten neue Farbstoffe erhalten werden, haben wieder durch einige Patente der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [2]) Erweiterungen erfahren. Dahin gehören auch zwei Patente, welche sich auf die Chinizaringrünsulfosäure beziehen [3]). Wird α-Nitroanthrachinonsulfosäure mit Schwefelsesquioxyd behandelt, so geht sie nach den Untersuchungen von R. E. Schmidt u. L. Gattermann [4]) in die Hydroxylaminsulfosäure, und diese durch Umlagerung in p-Amidooxyanthrachinondisulfosäure über. Wird diese mit primären aromatischen Basen unter Zusatz von Reductionsmitteln erhitzt, so entsteht bei Verwendung von p-Toluidin Chinizaringrünsulfosäure. Mit anderen Aminen werden ähnliche Farbstoffe erhalten. Aus β-Nitroanthrachinonsulfosäure entstehen durch Anwendung desselben Verfahrens dieselben Farbstoffe, was die Patentschrift durch folgende Formeln erläutert:



[1]) D. R.-P. 104 901 v. 5. Juni 1898. — [2]) D. R.-P. 101 805 v. 3. Sept. 1897; 101 806 v. 15. Febr. 1898; vgl. Jahrb. 6, 486 (1896). — [3]) D. R.-P. 101 919 v. 12. Febr. 1898; 105 634 v. 14. Dec. 1898; vgl. Jahrb. 7, 458 (1897); 8, 472 (1898). — [4]) Jahrb. 6, 484 (1896).

Die Condensationsproducte des Purpurins mit 1 oder 2 Mol. eines aromatischen Amins oder deren Sulfosäuren liefern bei der Einwirkung von Salpetersäure unter bestimmten Bedingungen Producte, welche die Nitrogruppe nicht im Anthrachinonkerne, sondern im Aminreste enthalten und welche kräftigere Beizenfarbstoffe sind als die Ausgangskörper [1]).

Indigo.

Die Wichtigkeit des von der Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh. in den Handel gebrachten synthetischen Indigos tritt immer klarer zu Tage. Um das Verfahren in einem seiner Bedeutung entsprechenden Umfange auszuführen, wird eben das Ludwigshafener Riesenwerk durch eine sehr umfangreiche Neuanlage vergröfsert.

Allen denen, die sich für die Sache interessiren, wird ein Bändchen willkommen sein, welches die Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh. unter dem Titel „Indigo rein B. A. S. F." vor Kurzem herausgegeben hat. In demselben ist kurz die Technologie des natürlichen wie des künstlichen Indigos behandelt, soweit sie für die Consumenten von Interesse ist. Besonders ausführlich ist auch die Indigoanalyse besprochen; die Anwendungen des Indigos in der Färberei sind durch zahlreiche Abbildungen erläutert.

Ueber den Gährungsprocefs bei der Bildung des natürlichen Indigos hat L. Bréaudat [2]) eine Untersuchung angestellt, welche ihn zu dem Ergebnisse führt, dafs bei demselben Mikroorganismen keine Rolle spielen; vielmehr enthielten die Indigo liefernden Pflanzen eine hydrolysirende Diastase und eine Oxydase. Erstere spaltet das Indikan in Indigweifs und Indigglucin, letztere soll die Ueberführung des Indigweifs bei Gegenwart von Alkali in Indigblau bewirken. (Für diese Oxydation bedarf es doch keines Fermentes!)

Bei der Synthese des Indigos durch Erhitzen von Phenylglycin mit Alkali erhält man Leukoverbindungen — Indoxyl —, welche durch Oxydation leicht in Indigo übergehen. Wie die Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh. [3]) gefunden hat, kann man durch passende Regulirung des Luftzutrittes während der Schmelze diese so leiten, dafs ein Theil der Leukokörper zu Isatin bezw. isatinsaurem Alkali oxydirt wird. Entsprechend können bei Anwendung substituirter Glycine substituirte Isatine erhalten werden.

---

[1]) Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld, D. R.-P. 103396 v. 12. März 1898. — [2]) Compt. rend. **127**, 769. — [3]) D. R.-P. 105102 v. 14. April 1898.

Nach einem weiteren Patente der Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh.[1]) kann die Synthese des Indigblaus mittelst Anthranilsäure herbeigeführt werden, indem man die Säure, deren Salze oder Ester in Gegenwart von Alkali mit mehrwerthigen Alkoholen zusammenschmilzt, z. B. mit Glycerin, α-Chlorhydrin, Epichlorhydrin, Acetin, ferner Glycol, Mannit, Stärkearten, Cellulose, Sägemehl. Es wird so die vorherige Ueberführung der Anthranilsäure in Phenylglycin-o-Carbonsäure[2]) umgangen, was für den Fall praktischer Bewährung eine erhebliche Vereinfachung der Indigosynthese in sich schliefsen würde. In der Schmelze entstehen auch bei diesem Verfahren zunächst Indoxylkörper, welche nachträglich durch Oxydation in Indigo übergeführt werden.

Von weiteren Indigosynthesen ist noch Folgendes zu erwähnen. M. Konowaloff[3]) hat die von ihm dargestellten Homologen des Benzaldehyds[4]) durch Condensation mit Aceton in alkalischer Lösung in die entsprechenden Homologen des Indigos übergeführt: Dimethylindigo, Tetramethylindigo, Dimethylditertiärbutylindigo.

H. Wichelhaus[5]) machte neue Mittheilungen über α- und β-Naphtalinindigo[6]). Danach ist die Darstellung dieser grünen Farbstoffe mittelst α- und β-Naphtylglycin so schwierig, dafs die Benutzung unterbleiben mufste. Es hat sich nun gezeigt, dafs nach dem Verfahren von R. Blank[7]) bessere Resultate erzielt werden. Der aus Brommalonsäureester ohne wesentliche Verluste herzustellende β-Naphtylamidoamalonsäureester lieferte 83,5 Proc. der theoretischen Ausbeute an reinem β-Naphtylindoxylsäureester. Aus diesem kann dann in günstigem Falle 54 Proc. der Theorie an Farbstoff erhalten werden. — Es sind die färberischen Eigenschaften des Productes eingehend geprüft und mit denen des Indigblaus verglichen, auch eine Tri- und eine Tetrasulfosäure dargestellt worden. Wegen der Einzelheiten mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

M. Hönig[8]) stellte durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Indigo eine Indigotrisulfosäure dar, welche krystallinische, vom Verfasser analysirte Salze bildet.

Verschiedene Publicationen haben auch wieder die Analyse des Indigos zum Gegenstande. W. F. Koppeschaar[9]) weist

---

[1]) D. R.-P. 105569 v. 6. Aug. 1898. — [2]) Jahrb. 5, 514 (1895). — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch. 31, 54; Chem. Centralbl. 1899, 1, 1074. — [4]) Vergl. den Abschnitt „Zwischenprod. der Theerfarbenindustrie" S. 380. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1236 (1899); Chem. Ind. 22, 214. — [6]) Vergl. Jahrb. 3, 509 f. (1893). — [7]) Ibid. 8, 477 (1898). — [8]) Chem. Centralbl. 1899, 2, 1052. — [9]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 38, 1.

darauf hin, dafs in Folge der Veränderung, welche sich in der Gewinnung des Indigos während der letzten Jahre vollzogen hat, die Menge des Indigroth bedeutend gestiegen ist, worauf bei der Analyse Rücksicht zu nehmen sei. Er trennt beide, Indigblau und Indigroth, auf Grund der Löslichkeit des letzteren in Eisessig und bestimmt dann beide colorimetrisch. — Chr. Rawson[1]) fand in einem Java-Indigo einen gelben Farbstoff, welcher bei der Oxydationsanalyse zu hohe Resultate veranlafst. Er empfiehlt, die zum Behufe der Analyse hergestellte Schwefelsäurelösung mit etwas Chlorbaryum zu versetzen, wobei der entstehende Niederschlag von Baryumsulfat die suspendirten Unreinigkeiten niederreifst. Indigroth will auch er colorimetrisch bestimmen. — W. Holtschmidt[2]) hat eine umfangreiche Abhandlung über die oxydimetrische Bestimmung des Indigotins veröffentlicht, welcher hier nur entnommen sei, dafs er empfiehlt, zur Sulfirung eine Mischung von Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd zu verwenden. — R. Clauser[3]) hat die von J. Schneider angegebene Methode der Extraction des Indigblaus mittelst siedenden Naphtalins[4]) in eine handlichere Form gebracht.

A. Binz hat, zum Theil in Verbindung mit F. Rung und A. Hagenbach, Untersuchungen über die Indigoküpe veröffentlicht, welche in dem Kap. „Chemische Technologie der Spinnfasern“ besprochen sind.

Farbstoffe unbekannter Constitution.

Im verflossenen Jahre haben die Farbstoffe des Blau- und Rothholzes eine vielseitige und erfolgreiche Bearbeitung gefunden, und es hat fast den Anschein, dafs sie nicht mehr allzu lange noch den „Farbstoffen unbekannter Constitution“ zuzuzählen sein werden.

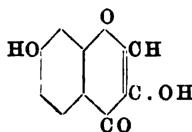
Zunächst ist eine Arbeit von J. Herzig[5]) zu erwähnen, welcher fand, dafs Brasilin in der Kalischmelze, neben einem Resorcinderivate, entgegen den Angaben anderer Autoren, Protocatechusäure (3,4-Dioxybenzoësäure) liefert. In dem durch Oxydation des Brasilins entstehenden Brasileïn scheinen, nach Herzig's weiteren Versuchen, noch alle Hydroxylgruppen des Brasilins enthalten zu sein; es kann daher kein Chinon des Brasilins sein. — Neben dem Atomcomplexe der Protocatechusäure ist im Brasilinmoleküle der Rest der β-Resorcylsäure (2,4-Dioxybenzoësäure) sicher nachgewiesen. Die vier Hydroxyl-

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 18, 251. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 451, 475. — [3]) Oesterr. Chem.-Ztg. 2, 521; Chem. Centralbl. 1899, 2, 978. — [4]) Jahrb. 5, 515 (1895). — [5]) Monatsh. f. Chem. 19, 738.

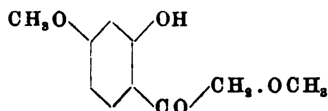
gruppen des Brasilins entsprechen denen dieser beiden isomeren Dioxysäuren.

A. W. Gilbody und W. H. Perkin jun.[1]) untersuchten die Alkylderivate des Brasilins und Hämatoxylins bezw. deren Oxydationsproducte. Sie erhielten aus Trimethylbrasilin sowohl, wie aus Tetramethylhämatoxylin Metahemipinsäure, d. i. 4, 5 - Dimethoxyphtalsäure, woraus sie schliefsen, dafs beide einen Brenzcatechinrest enthalten, Brasilin daneben einen Resorcinrest, Hämatoxylin einen Pyrogallolrest. Dies ist anscheinend im Widerspruch mit einer älteren Beobachtung R. Meyer's[2]), wonach Hämatoxylin bei der trockenen Destillation, neben Pyrogallol, Resorcin liefert; die Verfasser haben den Versuch wiederholt, konnten aber nur Pyrogallol nachweisen. Die Sache bedarf noch weiterer Aufklärung. Die Verfasser sahen sich aber in Folge dieser Feststellungen veranlafst, Constitutionsformeln für Brasilin und Hämatoxylin, welche sie vorher aufgestellt hatten, zurückzunehmen.

W. Feuerstein und St. v. Kostanecki[3]) untersuchten ein von Schall und Dralle schon vor längerer Zeit dargestelltes Oxydationsproduct des Brasilins von der Formel $C_9H_6O_4$ [4]). C. Schall hat in einer späteren Arbeit für diesen Körper vermuthungsweise die Formel:



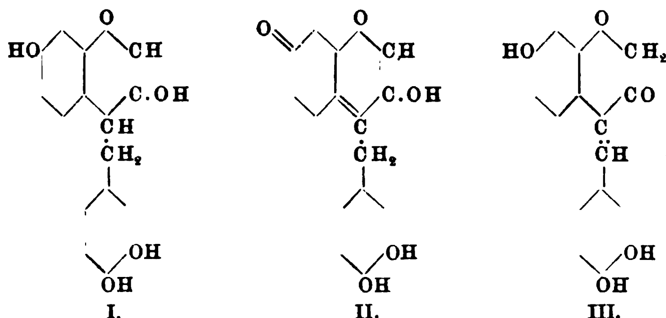
aufgestellt[5]), welche nun durch die Untersuchung von Feuerstein und v. Kostanecki eine wesentliche Stütze erhalten hat; sie haben nämlich den Dimethyläther des Körpers $C_9H_6O_4$ durch Erhitzen mit Natriumäthylat in Fisetoldimethyläther:



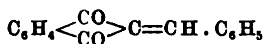
übergeführt. Daraufhin ertheilen sie dem Brasilin die wahrscheinliche Formel I, für das Brasileïn lassen sie die Wahl zwischen den Formeln II und III:

---

[1]) Proc. Chem. Soc. London 15, 27, 75, 241. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 12, 1393 (1879). — [3]) Ibid. 32, 1024 (1899). — [4]) Jahrb. 2, 498 (1892). — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 528 (1894).



Man erkennt, dafs die Formel I der Bildung des Schall'schen Oxydationsproductes, sowie dem Auftreten von β-Resorcylsäure und Protocatechusäure bei der Spaltung des Brasilins Rechnung trägt. Formel II erklärt den Farbstoffcharakter des Brasileïns durch die Annahme chinoider Bindung; während in Formel III das Brasileïn mit dem Dioxybenzalindandion [1]) verglichen wird, dessen Muttersubstanz, das Benzalindandion (Diketohydrinden):



$$C_6H_4<{}^{CO}_{CO}>C{=}CH.C_6H_5$$

seine chromogenen Eigenschaften offenbar der Combination von Ketogruppen und Aethylenbindung verdankt, welche auch die Färbung des Indigos zur Folge hat. C. Schall [2]) hat sich mit diesen Anschauungen einverstanden erklärt. J. Herzig [3]) macht dagegen einige Bedenken geltend, da bisher für die Annahme eines präformirten Pyronringes noch kein genügender Beweis erbracht sei.

O. Hesse [4]) und H. Zopf [5]) haben auch in diesem Jahre wieder zahlreiche Flechtenarten auf ihre chemischen Bestandtheile untersucht, worauf hier aber nur verwiesen werden kann. Das Gleiche gilt von einer Untersuchung O. Widman's über die, aus verschiedenen Flechten extrahirbaren Usninsäuren [6]).

Die künstliche Darstellung von Farbstoffen, deren Bildung einen Einblick in ihre Constitution nicht gewährt, bewegt sich im Berichtsjahre fast ausschliefslich auf dem Gebiete der substantiven Schwefelfarbstoffe. Dabei läfst sich kaum ein anderes Leitmotiv erkennen als das Bestreben, die heterogensten Körper mit Schwefel oder leicht Schwefel abspaltenden Körpern zu verschmelzen. Es ist hier nicht möglich, die zahlreichen auf den Gegenstand bezüglichen Patente eingehend zu besprechen; die in der Anmerkung

---

[1]) Jahrb. 7, 457 (1897). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1045 (1899). — [3]) Monatsh. f. Chem. 20, 461. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. 58, 465. — [5]) Liebig's Ann. d. Chem. 306, 282. — [6]) Ibid. 310, 230.

gegebene Aufzählung wird den entwickelten Eifer hinreichend charakterisiren [1]). Von den zur Verwendung gebrachten Materialien seien hier beispielsweise erwähnt: Phenol und seine Homologen, β-Naphtol, sowie die verschiedenen Dioxynaphtaline, p-Nitro- oder Amidophenol und deren Aether, Dinitrodiphenyl-m- und p-sulfosäure, Oxydinitrodiphenylamin und dessen Homologe [2]), 1, 2, 4 und 1,2,6-Dinitranilin, p-Nitro-o-phenylendiamin, Trinitrodiphenylamin, Azofarbstoffe, endlich Cellulosenitrate. — Die meisten der so erzielten Producte färben Baumwolle direct in brauen, grauen oder schwarzen Tönen; in einzelnen Fällen werden aber auch abweichende Färbungen erhalten. So ist das nach dem D. R.-P. 101 577 mittelst p-Nitro- oder p-Amidophenol dargestellte Product ein grasgrüner Farbstoff. — Die Ausfärbung der Baumwolle geschieht in allen Fällen in alkalischem oder schwefelalkalihaltigem Bade; es ist deshalb zuweilen gar nicht erforderlich, die Farbstoffe zu isoliren, sondern es kann die zerkleinerte, schwefelalkalihaltige Schmelze unmittelbar zum Färben benutzt werden.

Weiter sind noch zu erwähnen: ein Verfahren von L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. [3]), nach welchem durch Erhitzen von Amidophenolen mit Chlorschwefel Farbstoffe entstehen, welche von den durch Einwirkung von Schwefelalkali auf Amidophenole durchaus verschieden sind. Man erhält so aus p-Amidophenol tief blauschwarze, aus o- und m-Amidophenol braunschwarze, aus p-Oxydiphenylamin braunviolette Farbstoffe von basischem Charakter.

H. R. Vidal [4]) erhielt durch Zusammenschmelzen gleicher Moleküle Sulfanilsäure und p-Amidophenol einen blauen substantiven Baumwollfarbstoff.

Zu den vor einigen Jahren erwähnten Beizenfarbstoffen des D. R.-P. 85 390 [5]) gehört nach H. Erdmann [6]) das Resoflavin

---

[1]) Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld, D. R.-P. 101541 v. 12. Oct. 1895; 102897 v. 10. Nov. 1895. Lepetit, Dollfus u. Gansser in Mailand, D. R.-P. 101 577 v. 18. Jan. 1896. Dahl u. Co. in Barmen, D. R.-P. 101862 v. 13. März 1897; 102821 v. 10. Juni 1898; 105058 v. 10. April 1898. H. R. Vidal in Paris, D. R.-P. 102069 v. 3. Dec. 1897. Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M., D. R.-P. 102530 v. 29. Aug. 1897; 105390 v. 22. Febr. 1898; 105632 v. 1. April 1898. The Vidal Fixed Aniline Dyes Limited in Paris, D. R.-P. 103302 v. 20. Juli 1898. L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M., D. R.-P. 103861 v. 24. Oct. 1897; 104283 v. 26. Juni 1898. Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh., D. R.-P. 103987 v. 1. Jan. 1898. — [2]) Die mit diesen Körpern erzeugten Farbstoffe werden von L. Cassella u. Co. als Immedialschwarz in den Handel gebracht, und scheinen bei den Färbern besonderes Interesse gefunden zu haben. (H. Erdmann, Chem. Ind. 1900, S. 5; vergl. den Abschnitt „Chem. Technologie der Spinnfasern".) — [3]) D. R.-P. 103646 v. 8. Oct. 1897. — [4]) D. R.-P. 104105 v. 25. März 1897. — [5]) Jahrb. 6, 488 (1896). — [6]) Chem. Ind. 1900, S. 9.

der Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh., welches durch Oxydation der symmetrischen m-Dioxybenzoësäure mittelst Ueberschwefelsäure in concentrirter schwefelsaurer Lösung hergestellt wird.

Schliefslich ist noch eine Arbeit von J. T. Hewitt und A. E. Pitt[1]) zu erwähnen, welche die schon wiederholt untersuchte Condensation von Resorcin und Oxalsäure zum Gegenstande hat. Gukassianz[2]) hatte beim Erhitzen von 2 Mol. Resorcin und 1 Mol. Oxalsäure mit concentrirter Schwefelsäure zwei isomere Farbstoffe erhalten, denen er die Formel $C_{14}H_8O_5$ zuschrieb. Die Verfasser sind der Ansicht, dafs er seine Analysenresultate falsch gedeutet hat. Sie geben dem Hauptproducte der Reaction, welches sie für eine Carbonsäure halten, die Formel $C_{20}H_{14}O_7$ und stellten eine Anzahl von Salzen dar; durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid erhielten sie ein Triacetyllacton, $C_{20}H_9O_6(C_2H_3O)_3$, welches durch Hydrolyse in die Triacetylsäure, $C_{20}H_{11}O_7(C_2H_3O)_3$, übergeht. Wegen weiterer Einzelheiten mufs auf das Original verwiesen werden.

---

1) Journ. Chem. Soc. London 75, 518. — 2) Ber. d. d. chem. Ges. 11, 1184 (1878).

Chemische Technologie der Spinnfasern.

Von

P. Friedlaender.

Das abgelaufene Jahr zeigt eine merkliche Stagnation hinsichtlich der Fortschritte auf dem Gebiete der Textilindustrien der Färberei und Druckerei. Zwar fehlt es nicht an neuen Farbstoffen und dementsprechend an neuen Druck- und Färbevorschriften, aber Verfahren von durchschlagender Wichtigkeit sind kaum zu verzeichnen und eine grofse Zahl derselben erfährt besser erst dann eine Besprechung, wenn sie die Weihe der Praxis erhalten haben wird.

Auch die Hochfluth der zusammenfassenden literarischen Productionen hat sich stark verlaufen, da in der That den gegenwärtigen Bedürfnissen Genüge gethan ist. Von neuen Werken sind zu verzeichnen:

C. T. Scherf: Die Kleinfärberei und ihre Nebenindustrien. Vierte Auflage, neu bearbeitet von M. Haller[1]). Es behandelt in vier Abschnitten die Wäscherei, Bleicherei (beides vorzugsweise), sowie kurz die Färberei und Appretur und ist wesentlich zur Belehrung der Kleinindustriellen bestimmt.

A. Sansone: Les progrès recents dans la Teinture et l'Impression des tissus[2]). Die erste Lieferung eines auf vier bis fünf Bände berechneten Werkes, das nach seinem Abschlufs besprochen sei.

Von den gröfseren und kleineren Monographien, welche die deutschen Farbenfabriken im Interesse ihrer Farbstoffe herausgeben, verdient namentlich ein Werk der Badischen Anilin- und Sodafabrik über künstlichen Indigo (Indigo rein B. A. S. F.) Beachtung.

---

[1]) Leipzig 1899 bei B. Fr. Voigt. — [2]) Paris 1899 bei G. Carré und C. Naud.

Spinnfasern.

Während bemerkenswerthe Untersuchungen über die natürliche Seide nicht zu verzeichnen sind, liegen über die Fabrikation der künstlichen Seide von verschiedener Seite detaillirte Mittheilungen vor. Ueber die Darstellung des ältesten dieser Surrogate, der Nitrocellulose von Chardonnet, über die schon wiederholt berichtet wurde [1]), machte neuerdings noch H. Wyss-Naef [2]) nähere Angaben, so dafs man sich jetzt von dieser Fabrikation schon ein recht präcises Bild machen kann. Eine vorläufig allerdings kaum bemerkbare Concurrenz ist diesem Product in dem jetzt fabrikmäfsig hergestellten Cellulosetetraacetat von Cross und Bevan erwachsen, für dessen Darstellung eine etwas abweichende Modification von Henkel v. Donnersmarck [3]) vorliegt. Die Verbindung, die durch Einwirkung von Acetylchlorid und Magnesiumchlorid auf fein vertheilte Cellulose hergestellt wird, ist besonders ausgezeichnet durch ihre Löslichkeit in Nitrobenzol, Epichlorhydrin, Chloroform u. a., aus denen sie sich im durchsichtigen Zustande in Form von Fäden, Platten, Films etc. wieder abscheiden läfst, die vor Nitrocellulosemassen den Vorzug sehr viel geringerer Entflammbarkeit besitzen. Mittheilungen hierüber liegen von K. O. Weber [4]) vor.

Technisch wichtiger ist jedenfalls das Verfahren von H. Pauly, dem bereits im letzten Bericht eine günstige Prognose gestellt werden konnte [5]), Cellulose in Fadenform aus einer Lösung in Kupferoxydammoniak abzuscheiden. Versuche nach dieser Richtung, bei denen der Schwerpunkt ja weniger in chemischer als in maschineller Ausführung liegt, sind schon vor längerer Zeit gemacht worden — anscheinend ohne Erfolg [6]). In dem jetzt bereits von mehreren Fabriken hergestellten Product sind diese Schwierigkeiten überwunden und dasselbe dürfte vermöge seines ausgezeichneten Glanzes und seiner niedrigeren Herstellungskosten (weniger der natürlichen als vielmehr) der Chardonnet'schen Seide energische Concurrenz machen. Leider besitzt auch dieses Surrogat die bisher allen gemeinsame Eigenschaft, seine ohnehin nicht sehr grofse Festigkeit in Berührung mit warmem Wasser noch mehr zu verlieren.

Versuche, sich der natürlichen Seidenfaser nicht nur in den physikalischen Eigenschaften, sondern auch hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung zu nähern, sind schon vor mehreren Jahren

[1]) Jahrb. 1897, S. 468. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 30. — [3]) Franz. Pat. 280848. — [4]) Journ. soc. dyers and colorists 1899, S. 124. — [5]) Jahrb. 8, 483. — [6]) Franz. Pat. 203741 vom 12. Febr. 1890; vergl. Rev. gén. mat. color. 1899, S. 86.

von A. Millar[1]) gemacht, der zuerst die Gelatine als Ausgangsmaterial verwandte. Eine dicke warme Gelatinelösung (2 Gelatine, 1 Wasser) wird durch Pressen aus einer feinen Oeffnung in Form von Fäden erhalten, die nach dem Trocknen in einer Formaldehydatmosphäre wasserunlöslich gemacht werden. Auch hier sind die technischen Schwierigkeiten erst kürzlich überwunden; das Product kommt unter der Bezeichnung Vandura- oder Vanduara-Seide[2]) in den Handel. Das Färben geschieht wegen der Empfindlichkeit gegen heifse Lösungen zweckmässig vorher in der Masse.

Eine zusammenfassende Uebersicht über sämmliche auf dem Gebiete der Seidesurrogate bisher gemachten Versuche brächte C. Süvern[3]).

Wolle. Die bekannten Verfahren, der Schafwolle durch Behandeln mit Chlor etc. einen seidenartigen Glanz zu verleihen, leiden im Allgemeinen an dem Uebelstande, dafs die Faser leicht einen gelblichen Ton annimmt, der auch durch eine nachherige Behandlung mit Reductionsmitteln nur schwer entfernt werden kann[4]). Eine Modification der Methode beschreibt S. Melher[5]); sie besteht in einer successiven Einwirkung von verdünnter Salzsäure, Chlorkalklösung und Bisulfit.

Bei längerem Kochen mit Wasser verliert Schafwolle etwas an Gewicht. W. M. Gardner und T. Cartner[6]) untersuchten die in Lösung gehende Substanz, die leimartiger Natur, in Alkohol unlöslich ist und von Oxydationsmitteln nur schwierig angegriffen wird. Sie schreiben derselben eine Chrom fixirende Rolle bei dem Beizprocess der Schafwolle mit Chromaten und Säure zu.

Baumwolle. Das schon wiederholt[7]) geschilderte Verfahren, gewissen Baumwollsorten in Garn oder Stück durch Behandeln mit concentrirter Natronlauge und Dehnung einen seidenartigen Glanz zu verleihen, erfreut sich in der Praxis einer noch immer zunehmenden Verwendung. In chemischer und maschineller Hinsicht können die Acten dieses Processes als abgeschlossen betrachtet werden. Leider sind sie es in juristischer Hinsicht noch immer nicht und die Unsicherheit über die Rechtskräftigkeit des Thomas-Prevost'schen D. R.-P. 97 664 wirkt sehr nachtheilig auf einen wichtigen Zweig der Textilindustrie. Nach Abwickelung der verschiedenen noch schwebenden Processe, in denen von fast allen mafsgebenden Autoritäten interessante Gutachten abgegeben wurden, wird es am Platze sein, noch einmal hierauf zurückzukommen.

Ueber das Färben der mercerisirten Baumwolle, das wegen

---

[1]) D. R.-P. 88 225. — [2]) Journ. soc. chem. Ind. 1899, S. 16. — [3]) Färberztg. 1899, S. 169, 189, 208. — [4]) Jahrb. 6, 495; 7, 470; 8, 485. — [5]) Rev. gén. mat. color. 1899, S. 14. — [6]) Journ. soc. dyers and colorists 1898, S. 167. — [7]) Jahrb. 6, 493; 7, 469; 8, 483.

ihrer gröfseren Affinität zu Farbstoffen gewisse Vorsichtsmafsregeln erfordert, berichtet F. Kampe[1]).

Ueber Pflanzenfasern anderen Ursprungs liegen wichtigere Mittheilungen diesmal nicht vor. Freunde deutschen Colonialbesitzes wird es mit Befriedigung erfüllen, dafs sich gewisse Districte von Deutsch-Ost-Afrika anscheinend in hervorragendem Mafse zur Cultur der Ramie (Chinagras) eignen, die in gröfserem Mafsstabe unternommen werden soll[2]). Untersuchungen über die Festigkeit der Flachsfasern brachte A. Herzog[3]). Ueber die aus Ananas isolirbaren Spinnfasern, die mit der Leinenfaser Aehnlichkeit besitzen und angeblich noch zu wenig beachtet sind, vergl. Journ. soc. dyers and colorists 1899, S. 50. Mittheilungen über die Behandlung von Stroh zum Zweck des Färbens und über die gangbarsten Färbemethoden selbst liegen von R. B. Brown[4]) vor.

Färberei und Zeugdruck.

Allgemeines. Auf dem Gebiete der Schafwollfärberei sind principiell wichtige neue Erscheinungen kaum zu verzeichnen; um so eingehender ist im verflossenen Jahre die Theorie des Färbens behandelt worden. Leider kann man auch hier nicht behaupten, dafs wesentlich neue Gesichtspunkte aufgestellt wurden; allmählich scheint sich doch die Erkenntnifs Bahn zu brechen, dafs es sich hierbei weder um rein chemische, noch um rein physikalische Processe handelt, sondern dafs die Wahrheit bei diesen verwickelten Vorgängen in der Mitte liegt.

Auf dem Boden der chemischen Theorie steht C. Gillet[5]). Derselbe geht von der bekannten Erfahrung aus, dafs die sogen. sauren Farbstoffe, wie Echtroth etc., Wolle vornehmlich nur bei Gegenwart von Säuren (H_2SO_4, $KHSO_4$) zu färben im Stande sind und erklärt diese Thatsache dadurch, dafs diese sogen. sauren (Azo-)Farbstoffe in der That eigentlich schwach basische sind (vermöge des Complexes =N—NH—), da man sie ebensogut als Chinonhydrazide auffassen kann. Sie werden von der Wollfaser, in welcher, wie üblich, eine Substanz vom Typus einer Amidocarbonsäure angenommen wird, $W<^{NH_2}_{COOH}$, erst dann chemisch gebunden und zwar von der Carboxylgruppe, wenn die basischen Gruppen der Faser im Färbebade durch eine Säure gewissermafsen neutralisirt sind, und zwar um so leichter und schneller, je weniger die basischen Eigenschaften des „sauren“ Farbstoffs durch Sulfogruppen beeinflufst sind. Daher färbt Echtroth E., Naphtion-

[1]) Färberztg. 1899, S. 256. — [2]) Ibid. 1899, S. 183. — [3]) Oesterr. Chem.-Ztg. 1899, S. 335. — [4]) Journ. soc. dyers and colorists 1899, S. 65. — [5]) Rev. gén. mat. color. 1899, S. 157.

säure-azo-β-naphtolmonosulfosäure, schneller als die analogen Combinationen mit β-Naphtoldi- und -trisulfosäure (Naphtolroth S, Ponceau 6 R) etc. Die Fixation wirklich basischer Farbstoffe ist hiernach ohne weiteres verständlich, weniger die der wirklich sauren, wie Eosin u. a. Hier ist Gillet zu der merkwürdigen Annahme gezwungen, dafs sie stärker sauer sind als beispielsweise Sulfonaphtolazofarbstoffe; sie können nur durch die basischen Gruppen der Wolle gebunden werden.

Aehnliche Betrachtungen werden bei den Beizenfärbungen angestellt, doch würde es hier zu weit führen, die zahlreichen Fragen, die sich sofort darbieten, zu discutiren. Unter denselben Gesichtspunkten betrachtet Gillet[1]) auch die häufig angewandte Eigenschaft des Glaubersalzes, dem Färbebade gewisser Farbstoffe zugesetzt, egalisirend zu wirken, während A. W. Hallit[2]) hierin wohl mit mehr Berechtigung einen Fall des chemisch-physikalischen Gleichgewichts nach Guldberg und Waage erblickt.

Im Anschlufs an eine ausführliche Untersuchung über das colloidale Verhalten von Seifenlösungen hat A. Krafft[3]) Betrachtungen über die Vorgänge beim Färben von Baumwolle angestellt, die zum Theil experimentell bestätigt werden konnten und geeignet sind, neues Licht auf den Färbeprocefs zu werfen. Krafft weist auf die Thatsache hin, dafs es sich in der Baumwollfärberei stets um Farbstoffe handelt, die entweder bereits als solche schon, oder in Verbindung mit anderen als Beizen benutzten Substanzen als Colloide auftreten. Es gelang ihm zu zeigen, dafs beispielsweise die direct färbenden Baumwollazofarbstoffe in Lösung im Gegensatze zu nicht direct färbenden gut krystallisirenden, wie Fuchsin, Krystallviolett etc., kaum eine Gefrierpunktserniedrigung des Wassers herbeiführen, durch Pergamentpapier nicht diffundiren, sich aus concentrirter Lösung schleimig ausscheiden — kurz einen colloidalen Charakter besitzen. Dasselbe ist aber auch der Fall bei den zum Färben benutzten Tannaten der basischen Farbstoffe und ferner bei den Lacken der an sich schon colloidalen Oxydhydrate des Eisens, Aluminiums, Chroms und Zinns mit Beizenfarbstoffen, sowie namentlich mit deren seifenartigen Verbindungen mit den Fettsäuren des Türkischrothöls. Derartige hochmoleculare Complexe scheiden sich nun mit Vorliebe „globomorph“ in Form sphäroidaler, mikroskopischer Gebilde aus, welche in hohem Mafse die Fähigkeit des Anhaftens an Oberflächen anderer Körper, namentlich in der Wärme, besitzen. Das Färben besteht hiernach in der Ausscheidung colloidaler gefärbter Verbindungen auf und in der Faser und die Eigenschaft eines

[1]) Rev. gén. mat. color. 1899, S. 189. — [2]) Journ soc. dyers and colorists 1899, S. 53. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1608.

Farbstoffs, Baumwolle direct zu färben, mufs sich auch auf rein physikalischem Wege durch Untersuchung seiner Lösung constatiren lassen. Derartige Betrachtungen können auch in praktischer Hinsicht zu interessanten Anregungen führen und verdienen jedenfalls weiter verfolgt zu werden.

Eine eventuelle chemische Wirkung der Baumwollfaser, die beim Färben etwa in Betracht kommen könnte, ist hier aufser Acht gelassen. Dafs unter Umständen die schwach saure Natur der Cellulosefaser zur Wirkung kommen kann, zeigt C. O. Weber[1]) an einem einfachen Versuch. Baumwolle und noch mehr structurlose aus Viscose dargestellte Cellulose wird in einer farblosen Lösung von Rhodaminbase in Benzol intensiv und ziemlich echt gefärbt, die vollständig acetylirte Cellulose (Tetraacetat) dagegen nicht; bei partieller Verseifung der letzteren tritt wieder in Folge der freien Hydroxylgruppen eine Färbung ein.

Die Zahl der sogen. directen Baumwollazofarbstoffe hat sich natürlich auch im letzten Jahre erheblich vermehrt, und es liegen wieder eine grofse Anzahl neuer Diamin-, Dianil-, Benzo- etc. Farbstoffe vor, über die einzeln zu berichten nicht möglich ist. Für die Fixation dieser Farbstoffe auf der Faser stehen jetzt bereits mehrere Methoden zur Verfügung, auf die schon früher hingewiesen wurde: 1. Chromiren und Kupfern auf der Faser; 2. Diazotiren auf der Faser und Combiniren mit einem Entwickler; 3. Einwirkung von Diazoverbindungen auf die gefärbte Faser.

Die Zahl der sogen. Entwickler (2), von denen bisher in erster Linie β-Naphtol und m-Phenylen(Toluylen)diamin in Anwendung kamen, ist neuerdings durch das Nerogen D der Berliner Actiengesellschaft vermehrt worden, das aus 1-Chlor-2,4-phenylendiamin besteht und für Sambesischwarz in erster Linie empfohlen wird, mit dem es tief blaustichig schwarze Töne giebt, während Toluylendiamin eine mehr bräunlich schwarze Nuance liefert.

Als Diazoverbindung (3), mit der gewisse Baumwollazofarbstoffe nachträglich auf der Faser fixirt resp. nuancirt wurden, wandte man bisher vorwiegend diazotirtes p-Nitranilin an (Azophorroth, Nitrazol). Neu ist hier die Tetrazoverbindung des Nitrobenzidins, die von der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel als Entwickler BN[2]) in den Handel gebracht wird und bei verschiedenen Farbstoffen, wie Directorange, Diaminogenblau 2 B, Carbidschwarz u. a., hinsichtlich Nuance, Tiefe und Echtheit gute Resultate liefert.

Wichtiger und principiell neu ist ein erst kürzlich erschienenes

---

[1]) Färberztg. 1899, S. 1. — [2]) E. Blondel, Rev. gén. mat. color. 1899, S. 122.

Product, Solidogen A, der Farbwerke Höchst. Die wichtigsten rothen Baumwollazofarbstoffe, wie Congo, Benzopurpurin 4 B, sind bekanntlich von aufserordentlicher Säureunechtheit und der Färber mufste sich mit dieser unangenehmen Eigenschaft abfinden, so gut er konnte. Solidogen besitzt nun die interessante Fähigkeit, beim Erwärmen auf einer durch Säuren blau gewordenen Congo- etc. -färbung fast die ursprüngliche Nuance herzustellen, sie säureecht zu machen. Das Product stellt eine bräunliche, ca. 40proc. salzsaure Lösung einer Base dar, die, wie es scheint, nach den Angaben des D. R.-P. 106 497 der Farbwerke Höchst aus Benzaldehyd und zwei aromatischen Basen (m-Xylidin und Aethyl-o-toluidin) hergestellt ist. Es handelt sich hier offenbar um ein ganz neues Princip der Umwandlung von Farbstoffen auf der Faser, das darin besteht, in amidhaltigen Farbstoffen Wasserstoffatome der Amidogruppen durch Aldehyd- resp. Alkohol(Hydrol)reste zu ersetzen und so Substanzen von neuen Eigenschaften zu erzeugen. Man darf erwarten, dafs die Aufklärung der merkwürdigen Wirkungsweise des Solidogens noch weitere praktisch wichtige Folgen für die Färberei nach sich ziehen wird.

Das Färbevermögen einer ganzen Anzahl von Baumwollazofarbstoffen kommt namentlich bei Gegenwart von Alkali schon in der Kälte zur Wirkung, und auf dieser nicht gerade neuen Beobachtung — da man beispielsweise helle Töne auf Baumwolle schon seit längerer Zeit häufig durch einfaches Zusetzen des Farbstoffs zur Appreturmasse erzeugt hat —, ist ein Verfahren der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation Berlin[1]) basirt, Baumwolle in der Kälte zu färben. Die Färbungen genügen bei gewissen Farbstoffen, wie Erika, Brillantpurpurin R, Congorubin, Curcumin S, Chrysophenin G, Columbiablau, Sambesischwarz u. a., den meisten Anforderungen, und das Verfahren bietet unter Umständen praktische Vortheile. So kann man z. B. bei der Herstellung halbwollener Stoffe den Walkprocefs mit dem Färben der Baumwolle (z. B. mit Plutoschwarz u. a. Farbstoffen) vereinigen, wodurch eine Operation wegfällt. Auch zum Ueberfärben fertiger Kleider bietet das Verfahren Vortheile.

Zu den verschiedenen Zinnoxydulsalzen, die zum Weifs- resp. Buntätzen von Baumwollazofarbstoffen verwandt wurden, wie Zinnchlorür, essigsaures Zinnoxydul, Ferrocyanzinn u. a., ist neuerdings das Sulfocyanzinn (aus Ammoniumrhodanat und Zinnchlorür) hinzugekommen, worüber L. Caberti[2]) einige Angaben macht.

Von noch immer zunehmender Bedeutung für die Baumwollfärberei sind neben den directen Baumwollazofarbstoffen gegen-

---

[1]) Franz. Pat. 278 282. — [2]) Färberztg. 1899, S. 237.

wärtig die sogen. Schwefelfarbstoffe, namentlich seit es gelungen ist, neben schwarzen und blauen Farbstoffen dieser Gruppe auch blaue von ebenso vorzüglichen Eigenschaften herzustellen. In erster Linie kommt hier Immedialschwarz von L. Cassella u. Co. in Betracht, das dem Anilinoxydationsschwarz bei gleicher Licht-, Wasch- und Säureechtheit dadurch überlegen sein dürfte, dafs es beim Färben die Faser nicht angreift. Neu ist hier namentlich Immedialblau C derselben Firma, anscheinend ein Oxydationsproduct des Immedialschwarz, das wie dieses alkalisch bei Gegenwart von Schwefelnatrium gefärbt und durch Dämpfen bei Luftzutritt oder Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd entwickelt wird. Die Nuancen sind bei gröfserer Tiefe denen des Indigblaus sehr ähnlich, in helleren Tönen etwas grauer, können aber mit basischen Farbstoffen echt übersetzt werden. An Wasch- und Lichtechtheit kommt der Farbstoff dem Indigo gleich, an Reibechtheit ist er entschieden überlegen, so dafs er dem natürlichen Farbstoff eine sehr merkbare Concurrenz machen dürfte.

Auf dem Gebiete der auf der Faser entwickelten Azofarben, wie p-Nitranilinroth, den sogen. Eisfarben, sind wesentliche Neuerungen kaum zu verzeichnen. Die Farbenscala derselben ist seitens der chemischen Fabriken Thann und Mühlhausen durch die Einführung des p-Nitro-o-anisidins[1]) vermehrt worden, dessen Diazoverbindung (im Handel als Rose naphtol) auf β-Naphtolgrundirung ein brauchbares Rosa liefert. Dieselbe Firma bringt unter der Bezeichnung Azobraunbeize eine Verbindung in den Handel, die für Braun mittelst Tetrazodiphenyl und -ditolyl vor der bisher üblichen Naphtolgrundirung den Vorzug gröfserer Echtheit und Haltbarkeit besitzen soll[2]). Ein ideales „Eisschwarz" fehlt noch. Die verschiedenen hierfür vorgeschlagenen Producte wurden von L. Caberti[3]) einer kritischen Beurtheilung unterzogen.

Nicht ohne Interesse für die Fixirung basischer Farbstoffe auf Baumwolle, die bisher bekanntlich vorzugsweise mit Tannin und Antimonsalzen erfolgte, ist eine ausführliche Arbeit von R. J. Flintoff[4]). Derselbe untersuchte die Lackbildung basischer Farbstoffe mit Tannin und verschiedenen Metallsalzen und schlägt namentlich für Druckzwecke die Erzeugung von Tannin-Aluminiumlacken auf der Faser vor, die sich in vieler Hinsicht den Tannin-Antimonlacken gleichwerthig erweisen sollen. J. Barnes[5]) veröffentlicht eine analoge Untersuchung über die an sich gelbe, in Oxalsäure lösliche, aber durch eine warme Kochsalzpassage

---

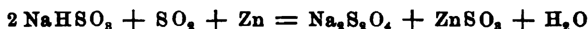
[1]) D. R.-P. 98 637. — [2]) G. Forel, Rev. gén. mat. color. 1899, S. 172; H. Schmid, Färberztg. 1899, S. 99. — [3]) Färberztg. 1899, S. 121. — [4]) Journ. soc. chem. Ind. 1898, S. 321. — [5]) Ibid. 1899, S. 15.

fixirbare Tanninverbindung des Titans, die sich ebenfalls zum Färben mit basischen Farbstoffen eignen würde. Bei Abwesenheit von Eisen ließen sich Titansalze auch für gewisse Farbstoffe (Alizarinorange) als Wollbeize verwenden.

Das meiste praktische Interesse erregte von allen künstlichen Farbstoffen des letzten Jahres unbedingt der künstliche Indigo, der langsam, aber stetig an Boden gewinnt. Seine Concurrenz mit dem natürlichen Product hat Folgen gehabt, die der Textilindustrie in verschiedener Hinsicht zu Gute kommen.

Naturgemäßs mußte bei dem wechselnden Gehalt des Naturproductes gegenüber der stabilen Zusammensetzung des „Indigo rein“ der Badischen Anilin- und Sodafabrik oder des Höchster Indigo der analytischen Seite wieder mehr Interesse zugewandt werden. Es sei hier auf die Untersuchungen von W. F. Koppeschar[1]) hingewiesen, sowie namentlich auf die kritische Würdigung der bisherigen Methoden in der schon citirten Monographie der Badischen Anilin- und Sodafabrik, bei denen auch auf einen Gehalt von Indigroth die erforderliche Rücksicht genommen wird.

Eingehendere Untersuchung erfuhren ferner die verschiedenen Indigoküpen und die dabei stattfindenden Vorgänge. Hinsichtlich der Zinkstaub-, Kalk- resp. Zinkstaubnatronküpe vertreten A. Binz und F. Rung[2]) die von Binz schon früher[3]) geäußerte Ansicht, daß nicht nascirender Wasserstoff, sondern metallisches Zink (etwa unter Bildung von Indigweiß-Zink) als Ursache der Reduction zu betrachten sei. Letztere vollzieht sich bei Anwendung gleicher Mengen Natron, Zinkstaub und Indigo (B. A. S. F.) in ca. 48 Stunden fast quantitativ (ca. 96 Proc.), etwas weniger glatt in der Zinkstaub-Kalkküpe. Erwärmen bedingt Verluste durch Ueberreduction, die bei Anwendung von Hydrosulfit als Reductionsmittel nicht zu befürchten sind. Dasselbe dürfte das zur Zeit beste Reductionsmittel sein[4]) und seine Verwendung für Indigküpen ist in starker Zunahme begriffen. Von günstigem Einfluß hierauf ist die nunmehr endgültige Aufklärung der Vorgänge, die bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Bisulfit stattfinden[5]). Man arbeitet zweckmäßig mit einer Mischung von Bisulfit und freier schwefliger Säure nach der Gleichung:



$$2\,NaHSO_3 + SO_2 + Zn = Na_2S_2O_4 + ZnSO_3 + H_2O$$

und fällt das Zink mittelst Kalkmilch. Neu ist die Beobachtung, daß sich Natriumhydrosulfit durch Kochsalz aus nicht zu verdünnten Lösungen in fester Form abscheiden läßt. Es gelingt jetzt, technisch

[1]) Chem.-Ztg. 1899, S. 63; Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 1. — [2]) Ibid. 1899, S. 489, 510. — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 5, 103. — [4]) J. Grosmann, Journ. soc. chem. Ind. 1898, S. 1109. — [5]) A. Bernthsen, Ber. d. d. chem. Ges. 1900, S. 126.

Lösungen von 15 bis 16° B. herzustellen und damit Stammküpen, die fast 20 Proc. Indigo gelöst enthalten — ein wesentlicher Vortheil für den Küpenfärber. Noch bequemer freilich wäre die Verwendung von Indigweifs, das neuerdings als solches in den Handel kommt und einer erschöpften oder schlecht geführten Küpe nur zugesetzt zu werden braucht, was namentlich bei Waidküpen öfters angebracht ist. Mit der allgemeineren Einführung dieses Präparats — eine reine Preisfrage — würde wieder eines der Privilegien fallen, das die alte Zunft der Küpenfärber bisher als ihr heiliges Besitzthum betrachtete.

Neue Verwendungsformen hat der Farbstoff kaum gefunden. Als im Effect analog und dem Schlieper-Baum'schen Druckverfahren sogar überlegen, empfiehlt die Badische Anilin- u. Sodafabrik[1]) die bisherige Imprägnation der Faser mit Glucose zu unterlassen und einfach sehr feinvertheilten Indigo mit Stärke- etc. -verdickung und sehr starker Natronlauge aufzudrucken. Bei längerem Dämpfen (natürlich unter Luftabschlufs) findet eine völlige Reduction statt und an der Luft entwickelt sich an den bedruckten Stellen Indigblau. Das Verfahren gestattet natürlich auch die gleichzeitige Anwendung anderer Dampffarben.

In der Anwendung des sogen. Indigosalzes (Bisulfitverbindung des o-Nitrophenylmilchsäureketons) ist gegenüber der früher vorgeschriebenen Entwickelung von Indigo durch eine Natronlaugenpassage nach dem Aufdrucken ein wesentlicher Fortschritt erzielt worden. Die Ausbeute an Farbstoff auf der Faser ist eine wesentlich bessere, wenn man das Salz passend verdickt, mit kalter Natronlauge versetzt und dann nach dem Aufdruck trocken kurze Zeit bei 100° dämpft[2]). Auch hierbei ist eine Combination z. B. mit Alizarinfarben zulässig. Da sich herausgestellt hat, dafs die Bisulfitverbindung nicht unbegrenzt haltbar ist, so bringt die Firma seit einiger Zeit unter dem Namen „Indigosalz T" auch ein Präparat in den Handel, welches kein Bisulfit enthält und bei dessen Anwendung die Herstellung der Bisulfitverbindung dem Drucker überlassen ist.

Auf dem Gebiete der Appretur liegt diesmal nichts Bemerkenswerthes vor.

---

[1]) Franz. Pat. 278376. — [2]) Kalle u. Co., D. R.-P. 108722, 109800.

Photographie.

Von

J. M. Eder und **E. Valenta.**

In der Herstellung von Objectiven sind einige Neuheiten zu verzeichnen. So bringt die Firma Görz in Friedenau eine neue lichtstarke Serie ihres Doppelanastigmates in den Handel. Derselbe besteht aus zwei symmetrisch angeordneten, aus je fünf Linsen bestehenden Einzelsystemen und besitzt die Lichtstärke 1 : 5,5 [1]).

Der Tripleanastigmat wurde von Voigtländer in Braunschweig für Porträt- und Gruppenaufnahmen hergestellt.

Um die Wirkung der Focusdifferenz für Roth bei Objectiven für Dreifarbendruck-Aufnahmen zu paralysiren, schlägt Dr. Kämpfer [2]) mehrere Mittel vor, welche in der Anwendung sphärischer Lichtfilter oder Aenderung der Abweichung für Roth durch kleine Verschiebung des Abstandes der Objectivlinsen oder Ausnutzung der sphärischen Zonen der einzelnen Farben bestehen.

Die Firma Busch in Rathenow bringt an ihren Objectivsätzen „Vademecum“ zur Focuscorrection eine hinter der Irisblende einschiebbare einfache Linse, welche zur Einstellung eingeschoben und während der Aufnahme entfernt wird, an [3]). Die Firma Zeifs in Jena construirte ein Objectiv, welches gestattet, Verzerrungen von Zeichnungen in beliebiger Richtung vorzunehmen und nannte dieses Instrument „Anamorphot“ [4]). Ferner liefs sich diese Firma einen Irisblendenverschlufs patentiren (D. R.-P. 101691), welcher statt des üblichen einen Kranzes zwei Kränze von Irisplatten hinter einander so angeordnet enthält, dafs ihre Ebenen sich berühren.

---

[1]) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1900, S. 13. — [2]) Vortrag, gehalten in der 70. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Düsseldorf 1898. — [3]) Photogr. Corresp. 1899, S. 373. — [4]) Photogr. Mitth. 1899, S. 103.

Als Hülfsmittel für photographische Aufnahmen in Innenräumen, wo die Aufstellungsdistanz eine kurze ist, empfiehlt H. Kessler die Verwendung von Spiegeln [1]). Ueber den Begriff der Convergenz und Divergenz bei den Linsen berichtete Pfaundler [2]). Chapmann Jones [3]) giebt eine Zusammenstellung über die Prüfung photographischer Linsen.

Leitz construirte symmetrische Objective mit dreifach verkitteten Vorder- und Hinterlinsen [4]). Görz liefs sich neue Formen von dreifach verkitteten Objectivlinsen patentiren [5]).

Ein neues Specialobjectiv für Kinematographen hat auf Bestellung der englischen Firma Wrench and Son in London die Firma Voigtländer in Braunschweig construirt. Das Objectiv für die Aufnahme hat eine Oeffnung 1:7,7, jenes für die Projection eine solche von 1:2,5. Beide Objective sind symmetrisch aus zwei gleichen Hälften gebildet, von denen jede aus einem gleichschenkligen Borosilicatcrown und einem sehr leichten Jenaer Silicatflint verkittet ist. Die Brechungsindices sind entsprechend n_D gleich 1,5096 und 1,5365. Alle Flächen sind flach, so dafs sie zu mehreren gemeinsam auf einer Schale bearbeitet werden können; daher und weil die Linsen äufserst dünn und klein sind, der geringe Preis (130 Mark für den ganzen Apparat). Die Brennweiten beider Objective sind identisch und gleich 38 mm. Der Apparat ist so eingerichtet, dafs er mit einer leichten Aenderung und mit Anwendung einer Projectionslaterne auch zur Projection dienen kann [6]).

Ueber die Zerstreuung elektrostatischer Ladungen durch Lichtwirkung führte O. Knoblauch [7]) interessante Versuche aus und stellt die Vermuthung auf, dafs das photoelektrische Zerstreuungsvermögen einer Substanz in sehr vielen Fällen durch die Oxydation des belichteten Körpers unter Mitwirkung des Sauerstoffes der Luft herbeigeführt wird.

Metallisches Silber wird, wie Waterhouse [8]) constatirte, vom Lichte verändert. Wenn man nämlich eine versilberte Glas- oder Kupferplatte dem Sonnenlichte genügend lange Zeit aussetzt, erhält man ein unmittelbar sichtbares Lichtbild, welches noch deutlicher wird, wenn man die Platte Quecksilberdämpfen aussetzt oder mit einer Eisenvitriollösung und Silbernitrat entwickelt. Kupfer und wahrscheinlich auch andere Metalle verhalten sich ähnlich.

---

[1]) Photogr. Corresp. 1900, S. 18. — [2]) Sitzber. d. Wiener kais. Akad. d. Wissensch., 13. April 1899. — [3]) Photogr. Annual 1899, S. 61. — [4]) Brit. Journ. Photogr. 1898, S. 265. — [5]) Ibid. 1898, S. 266. — [6]) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1900, S. 255. — [7]) Zeitschr. f. physik. Chem. 1899, S. 527. — [8]) Brit. Journ. Photogr. 1899, S. 645.

Jodstickstoff, in wässerigem Ammoniak suspendirt, wird unter Einwirkung von Sonnenlicht in Stickstoff und Jodwasserstoff gespalten. Neben dieser Hauptreaction wird eine kleine Menge der Verbindung unter Bildung von Ammoniak und Hypojodit hydrolysirt.

Ueber die Wirkung des Lichtes auf das Zustandekommen der Verbindung von Brom und Wasserstoff bei hoher Temperatur schreibt J. H. Kastle u. W. A. Beattie[1]). Sie constatirten, dafs die Vereinigung wahrscheinlich schon bei 100°C. vor sich geht, mit Erhöhung der Temperatur die Reactionsfähigkeit stark wächst und dafs die Verbindung rascher im Lichte, als im Dunkeln vor sich geht.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf metallisches Silber im Lichte und im Dunkeln stellte V. Cordier[2]) Versuche an, deren Resultate in Folgendem gipfeln:

1. Ueber Schwefelsäure getrocknetes Chlor wirkt auf metallisches Silber sowohl im Lichte, wie im Dunkeln fast gar nicht ein, wie denn auch bekanntlich trockenes Chlorsilber im Lichte nicht zersetzt wird.

2. Belichtung feuchten Chlors bewirkt eine Steigerung der Reactionsfähigkeit, und zwar ist diese Steigerung abhängig von der Lichtintensität, die aber in nicht allzu weiten Grenzen variirt werden darf, da sonst der nebenher vor sich gehende Reductionsprocefs die Steigerung beeinträchtigt.

3. Belichtung des chlorirten Silbers im indifferenten Gasstrome führt Gewichtsabnahme herbei, aus der auf eine Zersetzung des Chlorsilbers geschlossen werden mufs.

4. Wird das Chlor für sich intensiv belichtet, bevor es mit dem Silber in Berührung kommt, so tritt ebenfalls eine Steigerung der Chloraufnahme ein.

5. In gleicher Weise begünstigt der durch das Chlor hindurchschlagende Inductionsfunke die Reaction.

6. Die Reaction zwischen Kupfer und Chlor weist keine ähnliche Gesetzmäfsigkeit auf.

Ueber die Lichtempfindlichkeit der Kobaltsalze finden wir im „Brit. Journ. of Photography“ eine Serie von Untersuchungen veröffentlicht.

Wenig lichtempfindlich ist, diesen Versuchen zufolge, das Hypophosphit des Kobalts, welches durch Mischen von Kobaltioxalat mit Kaliumhypophosphit erhalten wird; auch das Carbonat, Antimonat, Thiosulfat, Borat und Chromat wurden untersucht und wenig lichtempfindlich gefunden[3]).

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 39 [2], 368. — [2]) Sitzber. d. kais. Akad. d. Wissensch., Wien 1899. — [3]) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1900, Artikel „Einwirkung von Licht auf Kobaltsalze“, S. 126, und Referat ebendaselbst.

Copirversuche wurden mit dem Oxalat, Lactat und Ferricyanid angestellt. Das Oxalat zersetzt sich im Lichte in derselben Weise, wie Ferrioxalat unter Bildung des Oxydulsalzes und Entweichen von Kohlensäure. Das mit Oxalat oder Lactat präparirte Papier mufs sehr bald verbraucht werden, da es beim Liegen unempfindlich wird. Das letztere giebt ziegelrothe Bilder [1]).

Ueber Phototropie schrieb H. Biltz. Die unter diesem Namen bekannte Erscheinung, welche in einer Farbenänderung unter dem Einflusse des Lichtes und Regenerirung der Farbe im Dunkeln oder beim Erwärmen auf 80° C. besteht, wurde von Markwald an wasserfreiem Chinochinolinhydrochlorid und am Zinke'schen β-Tetrachlor-α-Ketonaphtalin beobachtet. Biltz constatirte diese Erscheinung früher bei Untersuchung einiger Aldehydphenylhydrazone, und zwar bei Kuminilosazon, Anisilosazon und Piperilosazon, welche im Lichte roth werden und im Dunkeln ihre ursprüngliche (schwach gelbe) Farbe wieder erhalten [2]). Auch das Benzaldehydphenylhydrazon zeigt diese Erscheinung. Dagegen ändern beide Benzylosazone, die Salicylosazone und das Vanilliosazon, ihre Farbe im Lichte nicht.

Dr. Wichmann [3]) fand, dafs Rohrzuckerlösungen unter dem Einflusse des Lichtes schneller krystallisiren als im Dunkeln und dafs bei der Belichtung auch Invertzucker gebildet werde. Jorissen [4]) fand, dafs wässerige Oxalsäurelösungen sich im Lichte ausnahmslos zersetzen, während im Finstern, wenn die Lösung sterilisirt wurde, keine Zersetzung eintritt.

Zusätze von Schwefelsäure und Borsäure, desgleichen von Alkohol und von Mangansulfat beschleunigen die im Lichte vor sich gehende Reaction.

R. Luther constatirt, dafs die Aenderung des Logarithmus der Gleichgewichtsconstanten (Affinität) einer Reaction ebenso wenig vollkommen proportional der Lichtwirkung, als deren Logarithmus ist, sondern nur annähernd. Der Genannte findet ferner auf Grund seiner Untersuchungen (Bestimmung des Oxydationspotentials von Chromaten, welche auf Silber wirken), dafs die Existenz des Silbersubbromids und Chlorids im latenten Bilde in hohem Grade wahrscheinlich ist, dagegen unwahrscheinlich jene von Verbindungen, wie: Ag_3X_2, Ag_4X_3 etc., sowie von festen Lösungen von Ag_2X und AgX [5]).

Halogensalze des Silbers in colloidaler Form stellt die „Chemische Fabrik von Heyden" in Radebeul-Dresden aus colloidalem Silber durch Zusatz des betreffenden gelösten Halogens

[1]) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1900, Artikel „Einwirkung von Licht auf Kobaltsalze", S. 126, und Referat ebendaselbst. — [2]) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1900. — [3]) Photogr. Mitth. 1900, S. 49. — [4]) Chem. Centralbl. 1899, S. 139. — [5]) Zeitschr. f. phys. Chem. 30, 680.

dar. Diese Präparate sollen zu photographischen und medicinischen Zwecken dienen. Dieselben bilden weifse bis hellgelbe Flüssigkeiten, aus denen das Halogensilber durch Zusatz von Gelatine und citronensaurem Ammonium in fester, aber noch löslicher Form fällbar ist (D. R.-P. 103406).

O. Wiener[1]) fand, dafs auf Daguerre'schen Silberplatten, welche mit einer keilförmigen Jodsilberschicht bedeckt sind, nach gleichmäfsiger Bestrahlung mit spectral zerlegtem Lichte beim Entwickeln Streifen von besonders starker Schwärzung auftreten, welche annähernd zusammenfallen mit den dunkeln Interferenzstreifen, die beim Betrachten der Schicht durch ein blaues Glas zu sehen sind.

H. Scholl führte Untersuchungen zwecks Aufklärung der Ursachen dieses Phänomens und der übrigen beim Daguerre-Processe sich abspielenden Vorgänge durch[2]) und kam zu folgenden Resultaten: Bei der Belichtung von Jodsilberschichten mit Silberunterlage findet eine Jodirung der letzteren zu Jodsilber und zugleich eine von der äufseren Oberfläche nach unten fortschreitende Reduction des Jodsilbers zu Silber statt.

Bei diesem Processe wirkt der Sauerstoff der Luft katalytisch mit. Die Entwickelungsfähigkeit Daguerre'scher Platten ist bedingt durch das an der Oberfläche befindliche reducirte Silber.

Die Daguerre'sche Platte besitzt dann eine maximale Empfindlichkeit, wenn die Bedingungen für die Reduction des Jodsilbers zu Silber möglichst günstige sind, d. h. wenn ein Bauch der stehenden Lichtwellen in der von Luft berührten Oberfläche der Jodsilberschicht liegt.

Die sogenannten Canalstrahlen, welche in evacuirten Glasbirnen sich in der ersten, der Kathode dicht anliegenden Schicht des Kathodenlichtes zeigen, haben, während die Kathodenstrahlen reducirend wirken, oxydirende Wirkungen, welche besonders an polirten Kupferplatten zu constatiren sind. A. Wehnelt[3]).

Ueber die specifische Absorption der Röntgenstrahlen von Metallsalzen schreiben A. Hébert u. G. Reynaud. Aus ihren Versuchen geht hervor, dafs die Absorption mit steigendem Atomgewichte wächst.

Eine intensive monochromatische Lichtquelle für Grün erhält man, wenn man den Lichtbogen einer Quecksilberlampe durch Kaliumbichromat und Didymchloridlösung filtrirt. — Die

---

[1]) Ann. Chem. Phys. 68 (N. F.), 145 (1899). — [2]) Ueber Veränderungen von Jodsilber im Lichte und den Daguerre'schen Procefs, ibid. 68 (N. F.), 149 (1899). — [3]) Wied. Ann. 1899, S. 421—426. — [4]) Bull. soc. chim. Paris 21, 394—402.

Isolirung der gelben Strahlen gelingt ebenfalls leicht durch Filtration mittelst Eosinlösungen. Ch. Fabry u. Perot[1]).

Ueber das Spectrum des Radiums schrieb E. Demarcay[2]). Derselbe untersuchte das Spectrum einer von Curie hergestellten Probe von radioactivem $BaCl_2$ aus Uranpecherz auf photographischem Wege und constatirte eine Anzahl neuer Linien, unter denen besonders die Linie $\lambda = 3814,7$ AE. stark hervortritt

Als Vergleichsspectrum für den Spectralbezirk $\lambda =$ 4200 bis 5000 AE. empfiehlt Troost[3]) das Titanfunkenspectrum.

Eder u. Valenta[4]) veröffentlichten eine Reihe von spectralanalytischen, mit Hülfe der Photographie ausgeführten Arbeiten. Sie untersuchten das Funkenspectrum des Calciums und Lithiums und dessen Umkehrungs- und Verbreiterungserscheinungen und wiesen unter Beigabe heliographischer Reproductionen von Vergröfserungen der betreffenden Erscheinungen nach, dafs die von anderer Seite angenommene Verschiebung der Linien $\lambda = 3159$, 3179, 3181 3706 und 3737 in Wirklichkeit nicht stattfindet. Ferner studirten die Genannten das Spectrum des Chlors[5]) und Broms[6]) unter verschiedenem Drucke mittelst eines grofsen Gitterspectrographen und constatirten beim letzteren Elemente das Auftreten eines neuen Bandenspectrums, welches beim Durchschlagen des Funkens ohne Leydener Flasche durch Brom bei einem Drucke von 45 mm neben dem normalen Spectrum auftritt.

Eder u. Valenta gaben ferner Wellenlängenmessungen und Reproductionen der Spectren einiger Elemente, welche als Normalspectren zur Wellenlängenbestimmung im äufsersten Ultraviolett dienen[7]).

B. Hasselberg[8]) untersuchte das Spectrum des Vanadins auf photographischem Wege und bediente sich zum Ausmessen der Platten eines von ihm construirten Messapparates.

C. Runge[9]) photographirte das Argonspectrum im rothen Theile von $\lambda = 7207$ bis 8014.

Exner u. Haschek[10]) setzten ihre „Untersuchungen über die ultravioletten Funkenspectren der Elemente“ fort und gaben Linienmessungen der Funkenspectren von Si, Be, Tl, In, Ce, La, Nd, Pr, Ge, Ga, Y, Er und Yb.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 30, 169. — [2]) Compt. rend. 129, 716—717. — [3]) Astrophys. Journ. 1899, S. 202. — [4]) Denkschr. d. Wiener kais. Akad. d. Wissensch., Mathem.-naturw. Cl., 67. — [5]) Ibid. 68. — [6]) Ibid. 68. — [7]) Ibid. 68. — [8]) Akad. d. Wissensch. Stockholm 1899. — [9]) The Photogr. Journ. 1899, S. 281. — [10]) Ber. d. Wiener kais. Akad. d. Wissensch., Mathem.-naturw. Cl., 108.

Ein interessantes Verfahren der Photographie in natürlichen Farben veröffentlichte R. W. Wood. Nimmt man drei Diffractionsgitter von solchen Lineaturen, dafs das Roth in dem von einem derselben entworfenen Spectrum mit dem Grün des vom zweiten und mit dem Blau des vom dritten Gitter entworfenen Spectrums die gleiche Abweichung hat und stellt diese drei Gitter neben einander vor einer Linse auf, so werden ihre Spectren neben einander fallen und man sieht das erste Gitter roth, das zweite grün und das dritte blau. Bringt man das erste und zweite Gitter zur Deckung, so sieht das Auge gelb, kommt noch das dritte hinzu, so sieht es weifs.

Es werden nun drei Negative hinter Filtern (roth, grün, blau) aufgenommen, Diapositive auf Albumin davon gemacht, mit Bichromatgelatine übergossen und getrocknet. Dann wird hinter den drei in Glas geritzten Gittern in der Sonne copirt. Beim Entwickeln mit warmem Wasser erhält man, entsprechend den Streifen der Gitter, Diffractionsgitter auf den Diapositiven. Alle drei Platten über einander gelegt, ergeben, von rückwärts beleuchtet, ein Bild des Gegenstandes in natürlichen Farben, wenn man sie durch eine Linse aus der richtigen Entfernung betrachtet. Wood[1]) copirt nun die drei Diffractionsdiapositive auf dieselbe Bichromatgelatineschicht und erhielt sehr beachtenswerthe Resultate! Vortheil des Verfahrens ist die Leichtigkeit, mit der man die Diagramme vervielfältigen kann, indem das fertige Chromogramm, auf eine Bichromatgelatineschicht copirt, wieder ein Chromogramm giebt etc.

Ueber Ursache und Beseitigung eines Fehlers bei der Lippmann'schen Farbenphotographie schreibt O. Wiener[2]). Derselbe erörtert die Ursachen der störenden Oberflächenreflexion Lippmann'scher Bilder und die Mittel zur Beseitigung dieses Schleiers, welche im Eintauchen in Benzollösung, Aufkitten von schwachen Glasprismen auf die Oberfläche der Bilder, Abschwächen der Oberfläche u. s. w. bestehen.

Auf dem Gebiete der indirecten Photographie in natürlichen Farben hat A. Hoffmann[3]) ein Verfahren ausgearbeitet, welches in Folgendem besteht. Es werden mittelst orthochromatischer Platten unter Verwendung der entsprechenden Farbfilter drei Negative in den Grundfarben hergestellt und von denselben Diapositive angefertigt.

Die Theilpositive werden auf im Grofsbetriebe fabrikmäfsig hergestellten Pigmentpapieren, welche in 2 proc. Chromatlösung

[1]) Photogr. Corresp. 1899, S. 433. — [2]) Ann. Chem. Phys. 69 [1], 526—528 (1899). — [3]) Prometheus 1900.

lichtempfindlich gemacht wurden, copirt und in lauwarmem Wasser auf leicht gewachsten Glasplatten entwickelt und getrocknet.

Dann wird ohne jeden Collodiumzwischengufs das gelbe Theilbild auf Papier übertragen, auf dieses dann, nachdem es von anhängender Wachsmischung mittelst Benzin befreit wurde, wird auch das blaue Theilbild in einem Gelatinebade aufgebracht, leicht angequetscht und getrocknet. Das so entstandene grüne Theilbild wird nach dem Abwachsen in einem Gelatinebade mit dem rothen Theilbilde vereinigt. Hiermit ist das Additionsbild fertig.

Das Verfahren hat den Vortheil, dafs man bei der Herstellung der Bilder mit Hülfe eines einfachen Apparates, der sogenannten Farbwage, jeder Zeit im Stande ist, den Totaleffect der drei Bilder als Farbbild zu controliren und danach die Entwickelung der Pigmentbilder zu leiten vermag[1]).

Ein anderes Verfahren zur indirecten Naturfarbenphotographie, auch auf dem Principe der Zerlegung des farbigen Bildes in drei Theilbilder beruhend, theilt K. Noak[2]) mit. Derselbe combinirt zur Herstellung der drei positiven Theilbilder, welche auf gelatinirtes, mit Formalin gegerbtes Zeichenpapier in der Reihenfolge Roth, Gelb, Blau unter den entsprechenden Negativen copirt werden, mehrere Verfahren der Bildherstellung.

Das rothe Theilbild wird durch einen Azofarbstoff gebildet, der nach dem von Feer angegebenen Verfahren[3]) durch Belichtung eines diazosulfosauren Salzes bei Gegenwart eines Phenol-Alkali entsteht. Wie alle Azofarben hat auch diese den fatalen Fehler, nicht sehr lichtbeständig zu sein; man mufs also vermeiden, eine solche Copie auf die Dauer directem Sonnenlicht auszusetzen. Die Präparation für das gelbe Theilbild ist der Eder'sche Bleiverstärker (Ferricyanblei, das im Lichte zu unlöslichem Ferrocyanblei reducirt wird, letzteres bildet dann mit löslichen Chromaten Chromgelb). Zum Blaudruck wird das bekannte Cyanotypverfahren benutzt.

H. Vollenbruch veröffentlichte eine Arbeit in der Deutschen Photogr.-Ztg. (1899, S. 83), in welcher er die günstige Wirkung der Elektricität auf reifende Bromsilbergelatine beschrieb.

Valenta[4]) stellte nach Vollenbruch's Angaben diesen Gegenstand betreffende Versuche an, erhielt jedoch negative Resultate.

Ueber Halogensilbergelatinetrockenplatten für Diapositive und für Projectionszwecke veröffentlichte E. Valenta[5])

---

[1]) Siehe dieses Jahrb. 1896, S. 547 u. f. — [2]) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1900, S. 215. — [3]) Ibid. 1891, S. 309. — [4]) Photogr. Corresp. 1899, S. 417. — [5]) Photogr. Corresp. 1899, S. 530.

eine gröfsere Arbeit. Verfasser analysirte eine grofse Anzahl solcher Platten englischer, deutscher und französischer Provenienz, wobei es sich herausstellte, dafs sowohl reine Bromsilbergelatineplatten, als auch Chlorbromplatten für obige Zwecke in den Handel gelangen. Auf Grund der photochemischen Untersuchung dieser Platten empfiehlt Valenta für normale Negative eine bromreiche, für flaue Negative eine bromarme Emulsion, deren Herstellung etc. genau beschrieben wird.

Die Herstellung der „Secco-Films“ (siehe dieses Jahrbuch 1898, S. 507) geschieht nach der deutschen Patentbeschreibung derart, dafs das Papierblatt, welches als Träger dienen soll, zunächst eine Kautschukschicht erhält, dann wird diese Schicht mit einer Schicht von Collodion bedeckt und schliefslich die als Träger für das Silbersalz dienende Gelatineschicht aufgebracht [1]).

Die „Photochemische Industrie in Köln-Nippes“ bringt ein neues Negativpapier unter dem Namen „Cardinalfilm“ in den Handel, das sich, ohne dass man ein Verstärken der Schicht mit einer Gelatineschicht vornehmen müfste, nach dem Entwickeln, Fixiren, Waschen und Behandeln in einem Formalinglycerinbade direct abziehen läfst. Auf einer Glasplatte trocknen gelassen, erhält man eine ebene Film von grofser Transparenz und genügender Festigkeit, welche nur wenig Neigung zum Rollen zeigt [2]).

Unter dem Titel „System der Sensitometrie photographischer Platten“ wurde von J. M. Eder der k. Akad. d. Wissensch. in Wien eine ausführliche Arbeit über diesen Gegenstand überreicht, welche wir, da sie noch nicht in extenso vorliegt, erst im nächsten Berichte besprechen wollen.

W. J. Russel [2]) hat in einer Reihe von Abhandlungen gezeigt, dafs verschiedene Körper auf die photographische Trockenplatte im Dunkeln wie Lichtstrahlen einwirken. Er führt diese Wirkung auf die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zurück, welche bei diesen Körpern auftritt, zu denen z. B. die Metalle Mg, Cd, Zn [3]), Ni, Al, Pb, Co, Bi, Sn, ferner die Terpene, die meisten ätherischen Oele, endlich Leinöl, Rüböl, Olivenöl etc. gehören, wenn sie mit (selbst nur Spuren von) feuchtigkeithaltiger Luft in Berührung kommen. Die Bromsilbergelatineplatte ist gegen die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd so empfindlich, dafs ein Stück Ford'sches Filtrirpapier, welches an sich nicht activ wirkt, wenn es mit einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd 1:500000 getränkt, dann getrocknet und zwei Stunden mit der Platte in Berührung gebracht wird, ein entwickelbares Bild giebt. Die Wirkung des Wasserstoffsuperoxydes

[1]) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1900, S. 431. — [2]) Brit. Journ. Photogr. 1899, S. 553; The Photogr. Journ. 1899; Eder's Jahrb. f. Photogr. 1900, S. 338. — [3]) Siehe auch R. Colson „Einwirkung von Zink auf Trockenplatten“, Jahrg. 1897, S. 488 dieses Jahrbuchs.

erstreckt sich auch durch dünne Schichten von Gelatine, Celluloid, Guttapercha und Hartgummi.

Von Lengyel ausgeführte weitere Versuche bezüglich Wirkung verschiedener Gase auf photographische Platten ergaben, dafs Wasserstoff, Aethylen, Methan, Kohlenoxyd Schwärzung verursachen, während Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure und Stickoxyd ohne Wirkung blieben; es wirken also nur reducirende Gase [1]).

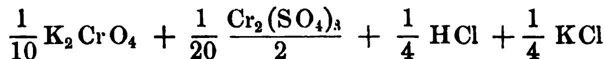
R. Abegg [2]) stellte Versuche über die Natur des latenten Bildes auf belichteten Bromsilberschichten an, auf Grund deren er die sogenannte „Silberkeimtheorie" aufstellte, nach welcher bei der Belichtung photographischer Platten metallisches Silber entsteht, das bei Berührung mit Bromsilber dieses reducirt. Die sogenannte „Silbersubhaloidtheorie" nimmt dagegen an, dafs das latente Bild aus Silbersubhaloid besteht. Die Richtigkeit der Abegg'schen Silberkeimtheorie bestritt J. M. Eder [3]); er wies nach, dafs Salpetersäure das latente Lichtbild nicht zerstöre, selbst wenn dieselbe in solcher Concentration angewandt wird, dafs metallisches Silber in kürzester Zeit gelöst werden mufs. — Dieses Verhalten zeigt nicht nur Bromsilbercollodion (Eder), sondern auch Bromsilber in Gelatine (V. Schuhmann [4]). Daraus folgert Eder, dafs die Substanz des latenten Bildes keinenfalls metallisches Silber sein kann, welcher Ansicht sich Waterhouse [5]) anschliefst. Auf anderem Wege gewann R. Luther [6]) die Ueberzeugung von der hohen Wahrscheinlichkeit der Silbersubhaloidtheorie. Derselbe führt Folgendes an:

„Belichtet man Glasstreifen, die mit gelatinefreien Silberhaloiden (bei Ueberschufs von Haloid gefällt) bedeckt sind, unter einem Scalenphotometer, bringt sie dann in eine Reihe von Lösungen, welche abgestufte Oxydationspotentiale besitzen, bei Gegenwart der betreffenden Halogenionen, so beobachtet man, dafs die Lösungen oberhalb eines bestimmten Oxydationspotentials das gesammte sichtbare und latente Bild zerstören, unterhalb eines bestimmten Potentials dagegen beide Bilder unbeeinflufst lassen. Es geht daraus mit grofser Wahrscheinlichkeit hervor, dafs das latente und sichtbare Bild aus demselben Stoff bestehen. Derart abgestufte Oxydationsmittel stellt man sich durch Versetzen von Chromat-Chromlösungen mit verschiedenen Mengen Säure her."

„Beim Chlorsilber wurde das sichtbare und latente Bild zerstört, d. h. in AgCl verwandelt durch eine Lösung von

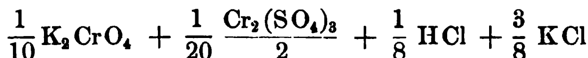
---

[1]) Wiedemann's Ann. 66, 1162. — [2]) Arch. f. wissensch. Photogr. 1899, S. 15. — [3]) Photogr. Corresp. 1899, S. 276, 332, 403, 650. — [4]) Ibid. S. 332, 463, 650. — [5]) Anthony's photogr. Bull., Eder's Jahrb. 1900, S. 83. — [6]) Photogr. Corresp. 1899, S. 584; Ausführl. s. Zeitschr. f. phys. Chem.



$$\frac{1}{10} K_2CrO_4 + \frac{1}{20} \frac{Cr_2(SO_4)_3}{2} + \frac{1}{4} HCl + \frac{1}{4} KCl$$

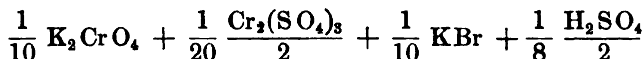
im Liter mit dem Oxydationspotential von ca. 1,5 Volt, dagegen intact gelassen durch eine Lösung von



$$\frac{1}{10} K_2CrO_4 + \frac{1}{20} \frac{Cr_2(SO_4)_3}{2} + \frac{1}{8} HCl + \frac{3}{8} KCl$$

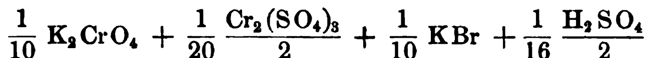
im Liter mit dem Oxydationspotential von ca. 1,4 Volt."

„Beim Bromsilber bleicht eben noch eine Lösung, die zusammengesetzt ist aus:



$$\frac{1}{10} K_2CrO_4 + \frac{1}{20} \frac{Cr_2(SO_4)_3}{2} + \frac{1}{10} KBr + \frac{1}{8} \frac{H_2SO_4}{2}$$

im Liter, mit dem Oxydationspotential ca. 1,2 Volt, während eine andere Lösung aus:



$$\frac{1}{10} K_2CrO_4 + \frac{1}{20} \frac{Cr_2(SO_4)_3}{2} + \frac{1}{10} KBr + \frac{1}{16} \frac{H_2SO_4}{2}$$

im Liter, mit dem Oxydationspotential ca. 1,1 Volt, beide Bilder intact liefs."

Aus diesen und ähnlichen Versuchen folgert Luther mit grofser Wahrscheinlichkeit, dafs — wenigstens für gelatinefreies AgBr und AgCl — sowohl das sichtbare wie das latente Bild aus Subhaloiden von der Zusammensetzung Ag_2X besteht.

Was die Wirkung verschieden farbigen Lichtes auf Bromsilberplatten anbelangt, so fand J. Precht[1]) bei seinen Versuchen unter Benutzung von Landolt'schen Strahlenfiltern (Ber. Berl. Akad. d. Wissensch. 1893, S. 923) für Roth = 1, Gelb = 5, Grün = 27, Hellblau (λ = 498 — 488) = 716 und Dunkelblau (λ = 478 — 410) = 40140.

Ueber den Zusammenhang zwischen orthochromatischer Wirkung und der „charakteristischen Curve photographischer Platten" stellte J. M. Eder[2]) Versuche an und kam zu dem Schlusse, dafs eine orthochromatische Platte dann correcte Negative liefern wird, wenn sie in der Region ihrer Farbensensibilisirung bei zunehmender Lichtintensität eine Schwärzungszunahme beim Entwickeln erfährt, welche annähernd proportional der Schwärzungszunahme des reinen Bromsilbers bei weifsem (oder besser blauviolettem) Lichte ist, oder: die charakteristische Schwärzungscurve einer orthochromatischen Platte, unter dem Einflusse jenes Lichtes, für dessen Strahlen sie empfindlich gemacht wurde, mufs jener, welche die Platte hinter blauem Glase belichtet beim Entwickeln giebt, parallel sein.

---

[1]) Arch. f. wissensch. Photogr. 1899. — [2]) Photogr. Corresp. 1899, S. 535.

E. Valenta setzte seine Untersuchungen über das Sensibilisirungsvermögen von verschiedenen Theerfarbstoffen für Bromsilber[1]) fort und studirte das Verhalten einer grofsen Anzahl wohlcharakterisirter Verbindungen[2]). Interessant ist das Verhalten der von Monnet und Koetchet hergestellten Sacchareïne[3]), welche bezüglich Constitution mit den Phtaleïnen grofse Aehnlichkeit zeigen. Diese Aehnlichkeit erstreckt sich denn auch in der That auf das Verhalten als Sensibilisatoren. Untersucht wurden das Sacchareïn des Tetrabromresorcins, das Sacchareïn des Diäthyl-m-Amidophenols, sowie das acetylirte Product dieses Körpers und das Sulfureïn des Diäthyl-m-Amidophenols. Mit Aethylviolett erhielt Valenta bei Gelatine- und Collodionemulsionsplatten sehr kräftige Bänder (von C bis D und bei D$^1/_2$ E). Säureviolett 4 B erwies sich nur bei Collodionplatten als guter Sensibilisator (Band von C über E reichend, Max. bei D). Von den übrigen 55 untersuchten Farbstoffen der „Badischen Anilin- u. Sodafabrik“ erwiesen sich die Nigrosine als brauchbar. Drei der untersuchten Nigrosine sind Sulfosäuren und wirkten bei Collodionemulsion kräftig. Indulin rothstichig (Ammonsalz der Sulfosäure) ergab bei Collodionemulsionen ein kräftiges Band von D bis E reichend mit dem Max. D$^1/_3$ E.

Nach Eberhard mufs ein Farbstoffgemisch, wenn es als Sensibilisator für Trockenplatten dienen soll, folgende Bedingungen erfüllen:

1. Die Farbstoffe dürfen weder chemisch auf einander wirken (gegenseitige Zersetzung und Entfärbung);

2. noch auch physikalisch (Ausscheidung der einen Substanz durch die andere);

3. das Gemisch der Farbstoffe darf nicht auf die Platten selbst zersetzend wirken und z. B. Schleier erzeugen;

4. die Farbstoffe müssen das Bromsilber in der Weise empfindlich machen, dafs nicht zu verschiedene Lichtintensitäten und Belichtungszeiten für die beiden Strahlengattungen nöthig sind, um eine correcte Aufnahme zu erhalten, d. h. es müssen sowohl beide Schwellenwerthe, als auch die Zunahme der Schwärzung für beide Strahlenarten nahezu gleich sein;

5. die Farbstoffe müssen derartige Absorptions- und Sensibilisirungsbänder haben, dafs erstere nicht mit letzteren zusammenfallen und durch die Absorption des einen Farbstoffes die Wirkung des anderen geschwächt oder gar aufgehoben wird. Nur in dem Falle, dafs die Absorption des einen Farbstoffes ganz wesentlich schwächer als die Sensibilisirungskraft des anderen

[1]) Siehe dieses Jahrb. 8, 501 (1898). — [2]) Photogr. Corresp. 1899, S. 30 u. 336. — [3]) Jahrb. 7, 432 f. (1897).

ist, schadet ein solches Uebereinanderfallen der beiden Wirkungen nichts.

Eberhard empfiehlt zur Erzielung eines nahezu geschlossenen Bandes ein Gemenge von Cyanin, Acridingelb und Eosin oder Acridingelb, Chinolinroth und Cyanin zu verwenden[1]. Der Genannte veröffentlichte ferner eine Arbeit über die sensibilisirende Wirkung zahlreicher Farbstoffe[2], unter denen das Cyclamin (Band von $C^1/_3$ D bis $D^1/_2$ C, Max. $D^1/_5$ E), die Glycinfarbstoffe von Kinzelberger in Prag das Carbidschwarz BO, welches als kräftiger Rothsensibilisator (Band von B bis E, Max. C bis B) bemerkenswerth ist, und das Azomauve B von Oehler in Offenbach, welches ein kräftiges Band von B bis $D^1/_2$ E, Max. C bis $C^1/_2$ D giebt, zu erwähnen wären.

Das Kinzelberger'sche Glycinroth wurde von E. Valenta zum Sensibilisiren von kornlosen Bromsilbergelatineplatten für den Lippmann-Procefs empfohlen; es arbeitet nach dem Genannten kräftiger als das Glycincorinth derselben Firma[3].

Die chemische Fabrik auf Actien vorm. Schering in Berlin und die Hauff'schen Werke in Feuerbach bei Stuttgart bringen ein neues Entwicklerpräparat unter dem Namen „Adurol" in den Handel. Das „Adurol Schering" ist ein Monobromderivat des Hydrochinons und hat vor diesem den Vortheil, dafs es, ohne Verwendung kaustischer Alkalien zur Herstellung des betreffenden Entwicklers, rascher arbeitet und dabei doch eine gleichmäfsige Kräftigung von Licht und Schatten bewirkt, und dafs es vermöge seiner Löslichkeit gestattet, bei Ausschlufs von ätzenden Alkalien concentrirte fertig gemischte Entwickler herzustellen.

Für das Monochlorhydrochinon, welches die Firma Hauff in Feuerbach darstellt und als „Adurol Hauff" in den Handel bringt, gilt dasselbe[4].

Alkalischer Brenzcatechinentwickler wird durch Fixirnatron in seinen entwickelnden Eigenschaften für Bromsilber wenig gestört, wie Hanneke in Berlin fand. Man ist im Stande, den Fixirnatrongehalt eines Brenzcatechinentwicklers soweit zu steigern, dafs während der Entwickelung des Bildes dasselbe gleichzeitig fixirt wird.

Dieses Verfahren wurde der Firma Ellon u. Co. patentirt und es wird das Präparat als „Elkonal F" von der genannten Firma in den Handel gebracht. (Nach unserer Ansicht ist die neue Methode sehr bedenklich. Man weifs, dafs die Entwickelungsdauer

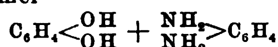
[1]) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1900, S. 251. — [2]) Photogr. Corresp. 1899, S. 81 u. 142. — [3]) Photogr. Corresp. 1899, S. 539. — [4]) Gutachten der k. k. graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien vom 27. Mai 1900; siehe auch Photogr. Corresp. 1900, S. 464.

von der Expositionszeit, der Beleuchtung und Art des Objectes, der Temperatur des Entwicklerbades und manchen Nebenumständen abhängt; der Fixirungsprocefs verläuft in seiner Weise selbständig und das rasche Unterbrechen oder andauernde Fortsetzen des Entwickelungsprocesses, welches in der Hand des sachverständigen Photographen unendlich viel zum Gelingen einer schönen Matrize beiträgt, wird unmöglich. — Die Referenten [1]).

Aehnlich wie nach D. R.-P. 50265 die α, β-Amidonaphtolsulfosäuren lassen sich die aus Azofarbstoffen der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäuren durch Reduction darstellbaren $\alpha_1 \beta_4$-Diamido-α_4-naphtolsulfosäuren, insbesondere die $\alpha_1 \beta_4$-Diamido-α_4-naphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure, die $\alpha_1 \beta_4$-Diamido-α_4-naphtol-$\alpha_2 \beta_3$-disulfosäure, sowie die $\alpha_1 \beta_4$-Diamido-α_6-naphtol-α_2-sulfosäure als Entwicklerpräparate verwenden. Gustav Schultz, D. R. P. 101953.

Ueber die Entwicklereigenschaften einer neuen Verbindung von Hydrochinon mit p-Phenylendiamin berichten die Gebrüder Lumière in Lyon [2]).

Gebrüder Lumière stellten durch directe Einwirkung von Hydrochinon auf p-Phenylendiamin eine krystallisirte Verbindung her, welche der Formel



$$C_6H_4{<}{}^{OH}_{OH} + {}^{NH_2}_{NH_2}{>}C_6H_4$$

entsprechend zusammengesetzt ist und das Aussehen weifser Schuppen von 194 bis 195° C. Schmelzpunkt besitzt.

Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol wenig, dagegen leicht löslich in Aceton und Alkalien und wird von Gebr. Lumière unter dem Namen „Hydramin“ in den Handel gebracht. Als beste Vorschrift empfehlen die Gebr. Lumière einen aus Hydramin, Natriumsulfit, Aetzlithion und Wasser bestehenden Entwickler für Bromsilbergelatineplatten. Der Entwickler hat den Vorzug vor Hydrochinon, dafs selbst kleine Mengen von Bromkalium verzögernd wirken.

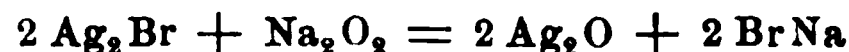
Andresen [3]) widerlegt die von J. Precht gemachte Angabe, dafs es gleichgültig für die Wirkung eines Entwicklers sei, ob das Alkali an Kohlensäure oder an die Hydroxylgruppe gebunden ist, an der Hand von Experimenten und kommt zum Schlusse, dafs Entwicklersubstanzen, in welchen die Entwicklersubstanz neben Alkalicarbonat besteht, eine geringere Alkalität haben als solche, in denen die Entwicklersubstanz als Phenolat enthalten ist. Die Alkalität ist aber von fundamentaler Bedeutung für deren Reductionsvermögen. Auch der von Precht aufgestellte Satz, dafs alle Entwicklersubstanzen die gleiche entwickelnde Kraft

[1]) Photogr. Corresp. 1899, S. 469. — [2]) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1900, S. 22. — [3]) Photogr. Corresp. 1899, S. 211.

besitzen, wurde von Andresen experimentell widerlegt, der auch die Entwickelungsversuche mit saurer Diamidooxydiphenyllösung, welche Precht beschrieb, wiederholte und die Precht'schen Resultate nicht bestätigt fand.

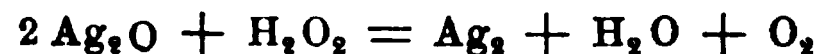
Eder[1]) bestimmte durch Messung mittelst des Mikrophotometers ziffernmäfsig den Schleier des Bildes, der beim Entwickeln mit verschiedenen Entwicklern zu Stande kommt. Nach seinen Messungen ist ein Schleier, welcher die Schwärzung 0,1 (d. i. der Logarithmus der Undurchlässigkeit für Licht = 1,26) aufweist, durchschnittlich ganz unschädlich in der Praxis und als sehr gering zu bezeichnen. Auch Schleier von der Schwärzung = 0,2 (d. i. Logarithmus der Undurchlässigkeit gegen Licht = 1,6) ist noch nicht störend und die Platten können immer noch als genügend klar arbeitend bezeichnet werden, während Schleier mit einer gröfseren Schwärzung als 0,3 (d. i. Logarithmus der Undurchsichtigkeit gegen Licht = 2,0) schon als mittelmäfsig schleierig zu bezeichnen wären, und Schwärzungen von 0,6 und 0,7 (d. i. Logarithmus der Undurchlässigkeit = 4 und 5) schon sehr starke Schleier repräsentiren, welche die Copirdauer sowie die Gradation der Negative schon stark beeinflussen.

Ueber die entwickelnden resp. abschwächenden Eigenschaften des Wasserstoffsuperoxydes stellte Andresen[2]) sehr interessante Versuche an. Derselbe constatirte, dafs eine alkalische Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, welche auf 1 Mol. H_2O_2 1 bis 2 Mol. NaOH enthält, in 5 bis 10 Minuten 12° Schreiner auf einer im Sensitometer belichteten Trockenplatte klar entwickelt. Andresen nimmt die Bildung von Na_2O_2 in der Flüssigkeit an, welches auf das latente Lichtbild nach den Gleichungen:



$$2\,Ag_2Br + Na_2O_2 = 2\,Ag_2O + 2\,BrNa$$

und



$$2\,Ag_2O + H_2O_2 = Ag_2 + H_2O + O_2$$

einwirkt. Andererseits wirkt eine salzsäurehaltige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd auf das photographische Silberbild als Abschwächer. Dieses merkwürdige Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes ist vielleicht praktisch nicht von Bedeutung, aber vom photochemischen Standpunkte aus gewifs sehr interessant.

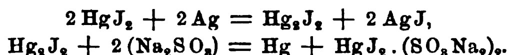
Als Fixirmittel für Bromsilbergelatinetrockenplatten wird unter der Bezeichnung „saures wasserfreies Natriumthiosulfat" ein Präparat von Gebr. Lumière statt des gewöhnlichen Fixirnatrons empfohlen, welches wahrscheinlich ein Gemenge von Natriumthiosulfat und Natriumbisulfit darstellt, dasselbe härtet zugleich die Gelatine[3]).

[1]) Photogr. Corresp. 1899, S. 529. — [2]) Ibid. 1899, S. 260. — [3]) Photogr. Rundsch. 1899, S. 229.

Von mehreren Seiten wurden neue „Verstärker" für Bromsilbergelatine in den Handel gebracht.

Gebr. Lumière in Lyon bringen ein Gemenge von Quecksilberjodid und Natriumsulfit in den Handel, welches in Wasser gelöst einen Verstärker für Bromsilbergelatinenegative darstellt.

Die bei der Verstärkung vor sich gehenden Processe lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:



$$2\,HgJ_2 + 2\,Ag = Hg_2J_2 + 2\,AgJ,$$
$$Hg_2J_2 + 2\,(Na_2SO_3) = Hg + HgJ_2\,.\,(SO_3Na_2)_2.$$

Das Bild wird nach dem Verstärken gewaschen und das AgJ mittelst eines Entwicklers reducirt, da sonst Gelbfärbung eintreten würde[1]).

Als Verstärker für Bromsilbergelatinenegative, sowie als Tonbad für Bilder auf Bromsilbergelatinepapier eignet sich nach J. M. Eder[2]) eine Lösung von Kupfervitriol und Ammoniumcarbonat in Wasser, welche mit einer solchen von Kaliumferricyanid ersetzt wurde und der nachträglich noch so viel Ammoniumcarbonat zugefügt wurde, dafs eine klare blaue Flüssigkeit resultirt.

Diese Lösung verstärkt langsam und gleichmäfsig; Bromsilberdrucke nehmen darin erst einen braunen, dann einen rothen Ton an.

Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin bringt einen Verstärker für Bromsilbergelatinetrockenplatten auf den Markt, welcher sehr gleichmäfsig verstärkt und dessen Herstellung der genannten Gesellschaft patentirt wurde. Das Präparat führt den Namen „Agfa-Verstärker"[3]) und kann dargestellt werden durch Auflösen von Quecksilberrhodanid mit einem Rhodanid der Alkaligruppe, des Ammoniums, bezw. der Gruppe der alkalischen Erden am besten in solchen Verhältnissen, dafs die Menge der zuletzt genannten Rhodanide etwas gröfser ist als diejenige, welche sich zur Bildung der Doppelsalze aus äquimolekularen Mengen der Theorie nach berechnet. Der Ueberschufs von Alkalirhodanid wirkt nicht nur lösend auf die an und für sich schwer löslichen Doppelsalze von 1 Mol. Mercurirhodanid und 1 Mol. Alkalirhodanid, und gestattet daher die Darstellung concentrirterer Lösungen der Doppelsalze, sondern er macht auch die Lösungen dieser Doppelsalze, welche an und für sich leicht dissociiren, haltbarer. Bei weiterer Ausbildung dieses Verfahrens hat sich nun gezeigt, dafs man an Stelle der Doppelsalze des Mercurirhodanids mit Rhodaniden auch Doppelsalze des Mercurirhodanids mit Chloriden anwenden kann bezw. gemischte Doppelverbindungen mit den vorgenannten Alkalirhodaniden und -chloriden. Die Verwendung

[1]) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1900, S. 26. — [2]) Photogr. Corresp. 1899, S. 537. — [3]) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1900, S. 99.

dieser Doppelsalze erfolgt in der gleichen Weise wie diejenige der Rhodaniddoppelsalze.

J. M. Eder stellte Versuche über den Schwärzungseffect verschiedener Verstärker für das photographische Silberbild auf Bromsilbergelatineplatten an. Er untersuchte den Quecksilberchloridbromkaliumverstärker mit darauf folgender Sulfitschwärzung, den Lumière'schen Jodquecksilbernatriumsulfitverstärker und den Andresen'schen Agfaverstärker (siehe oben), indem er Bromsilbergelatineplatten in Scheiner's Sensitometer belichtete, entwickelte etc. Die Zunahme der Opacität der Bildfelder wurde mittelst des Hartmann'schen Instrumentes genau gemessen. Es ergab sich aus diesen Messungen, dafs die heute am häufigsten benutzte Verstärkung mit Quecksilberchlorid und Bromkalium empfehlenswerth sei, jedoch die Verwendung des Agfaverstärkers wegen seiner Einfachheit und der Möglichkeit, gröfsere Schwärzung zu erzielen, als Fortschritt zu bezeichnen ist[1]).

Die interessante Wirkung, welche Ammoniumpersulfat in wässeriger Lösung auf das Silber photographischer Bilder auszuüben vermag, wurde in diesem Jahrbuche im Jahrg. 1898, S. 507 von uns besprochen, wie auch die Erklärung dieses Processes, welche Gebr. Lumière gaben.

N. Schönchen[2]) erklärt die Wirkungsweise des Ammoniumpersulfats als Abschwächer in der Weise, dafs dasselbe in Ammoniumsulfat, Schwefelsäure und Sauerstoff (in Form von Ozon) zerfällt, welcher das Silber des Bildes oxydirt, das sich dann mit der Schwefelsäure zu Silbersulfat verbindet. Deshalb ist anfangs ein Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure zur Ammoniumpersulfatlösung nothwendig, um die Reaction einzuleiten.

Uebermäfsig mit Quecksilber verstärkte Bromsilbergelatinenegative lassen sich ebenfalls leicht mit Hülfe von Ammoniumpersulfat abschwächen, auch kann das Persulfat in 1 proc. ammoniakhaltiger Lösung, welche nur wenig auf das Silberbild einwirkt, als Mittel zur Entfernung von Gelbschleier dienen. Namias[3]).

Ammoniumpersulfat wirkt im Entwickler für Platinbilder (Kaliumoxalatlösung) in der Weise, dafs harte Copien entstehen. Janko[4]).

Namias[5]) empfiehlt eine verdünnte Kaliumhypermanganatlösung (0,5 pro Mille), welche Schwefelsäure enthält, als Abschwächer für Silberbilder. Das Negativ färbt sich hierin braun und mufs mit einer schwachen Oxalsäurelösung (1 proc.) geklärt werden. Namias zieht diesen Abschwächer dem Persulfat-

---

[1]) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1900, S. 595. — [2]) Photogr. Rundsch. 1899, S. 152. — [3]) Photogr. Corresp. 1899, S. 146. — [4]) Photogr. Mitth. 36, S. 56. — [5]) Ibid. 1899, S. 366.

abschwächer vor (derselbe wirkt gut; die Wirkung steht in der Mitte zwischen jener des Persulfatabschwächers und jener des Farmer'schen Abschwächers. E. u. V.).

Bezüglich der verschiedenen Copirverfahren sind einige Neuerungen zu verzeichnen. In erster Linie ist es das Celloidinpapier, welches den übrigen Copirpapieren, was die Gröfse des Verbrauches anbelangt, den Rang abzulaufen beginnt. Auch die Fachphotographen, welche früher fast ausnahmslos Albuminpapier benutzten, sind zum Theil zum Celloidinpapier übergegangen, dessen Vorzüge (grofse Empfindlichkeit, Brillanz der Copien etc.) heute auch in diesen Kreisen Würdigung finden.

A. Blanc empfiehlt zur Herstellung von Aristo(Chlorsilbergelatine)papier Emulsionen mit sehr kleinem Gehalte an Chlorsilber und benutzt als Chlorid das Kobaltsalz [1]). Ferner setzt er der Emulsion eine schwache Schellackemulsion zu, welche letztere die Haltbarkeit im günstigen Sinne beeinflussen soll. Wie Valenta [2]) nachwies, sind solche Emulsionspapiere gegenüber normalen Aristopapieren sehr unempfindlich, im frischen Zustande sogar unempfindlicher als Albuminpapier, wenngleich sie sehr brillant copiren.

Oscar Raethel bringt unter dem Namen „selbsttonendes Celloidinpapier“ ein Celloidinpapier in den Handel [3]), welches Goldsalze in der Emulsion enthält und daher beim Behandeln im Fixirbade getont wird; dadurch fällt die Manipulation mit Tonbädern fort. Nach der Photogr. Chronik enthält dieses Papier Chlorgoldbaryum, welches Salz den Fehler der geringen Empfindlichkeit, den Collodionauscopiremulsionen durch Zusatz von Goldchlorid erleiden, wesentlich verringert.

P. Hanneke [4]) giebt Vorschriften zur Bereitung von Chlorsilbergelatineemulsion für Diapositive. Diese Emulsion ist eine Chlorocitratemulsion und wird erhalten, indem man 12,5 g Gelatine in 180 ccm Wasser quellen läfst und dann bei 60° C. schmilzt, 1 g Chlornatrium und dann eine Lösung von 7 g Silbernitrat in 35 ccm Wasser zusetzt. Zum Schlufs wird die Emulsion mit einer Lösung von 1,5 g Citronensäure in 10 ccm Wasser versetzt, die Glasplatten damit übergossen, erstarren gelassen und getrocknet. Die weitere Behandlung ist analog jener des Aristopapieres.

Um verschiedenfarbige Copien auf Seide, Leinwand oder dergl. herzustellen, behandelt Sikes Kaye [5]) die Stoffe mit

---

[1]) Bull. soc. franç. 1899, S. 450. — [2]) Phot. Corresp. 1900, S. 25. — [3]) Photogr. Chronik 1899, Nr. 23. — [4]) Photogr. Mitth. 36, 81. — [5]) The Amateur-Photogr. 1899, S. 445.

einer gesättigten Kaliumbichromatlösung, welche (für Leinwand) noch 20 Proc. Stärkekleister zugesetzt erhält, trocknet im Dunkeln und copirt unter einem Negative. Dann wird mit 3 proc. Sodalösung heifs behandelt, gewaschen und nun mit Alizarinfarbstofflösungen (das Chromoxyd des Bildes dient als Beize), und zwar Alizaringrün W S, Alizarinroth etc. ausgefärbt. Man verwendet z. B. essigsaure Lösungen, wie 1000 Thle. Wasser, 1,3 Thle. Essigsäure, 0,5 Thle. Farbstoffpaste (von 25 Proc. Gehalt); bei Alizarinroth tritt an Stelle der Essigsäure Calciumacetat. Ein Liter Farbebad genügt für ein Bild 18 × 24 cm. Für gröfsere Bilder ist die Menge des Farbstoffs etc. entsprechend zu vergröfsern.

R. B. West in Newhaven (U. S. A.) nahm ein Patent auf ein neues Copirverfahren unter Verwendung von Natrium- resp. Ammoniumnitroprussid. Zur Ausführung des Verfahrens wird Papier mit einer Lösung von Nitroprussidsalz und Ferricyanammonium in Wasser präparirt, getrocknet und unter einem Negative belichtet, dann gewaschen und in einer Bleiacetatlösung getont, wonach abermals gewaschen und getrocknet wird. E. Valenta[1]) gelang es nicht, mit diesem Verfahren die vom Erfinder beschriebenen platinartigen Töne zu erhalten, sondern derselbe erhielt Bilder, welche zum gröfsten Theile aus Berlinerblau, zum kleinen aus Ferronitroprussid bestanden und den mit dem Eisengallusverfahren erhaltenen Bildern ähnlich sahen.

Ueber ein neues Copirverfahren mit Quecksilbersalzen veröffentlichte E. Valenta[2]) eine Arbeit. Wenn man in analoger Weise, wie dies bei gewissen Eisensilberprocessen geschieht, mittelst Arrowrootlösung vorpräparirte Papiere mit einem Gemisch von Quecksilberchlorid- und Ferriammoniumcitratlösung streicht und trocknen läfst, erhält man ein Copirpapier, welches sich äufserlich nur wenig von den Silbernitrat-Ferriammoniumcitrat-Copirpapieren unterscheidet. Setzt man derartig präparirtes Papier unter einem Negative dem Lichte aus, so bräunen sich die belichteten Stellen etwas und man erhält ein blafsbraunes Bild auf grünlichem Grunde. Bringt man dieses Bild in Wasser, so löst sich die Präparation an allen jenen Stellen, welche nicht belichtet wurden, auf und es bleibt ein blafsbraunes Bild zurück. Die auf diese Art erhaltene Copie giebt, gut mit Wasser gewaschen und dann mit einem geeigneten alkalischen Entwickler behandelt, ein kräftiges Bild, welches (besonders wenn es in der Wärme bei 80 bis 90° C. getrocknet wurde) eine hübsche blauschwarze Farbe aufweist.

Der Procefs, welcher sich bei der Belichtung des präparirten Papieres vollzieht, scheint in der Bildung eines Ferromercurosalzes zu bestehen, welches wasserunlöslich ist und von Ammoniak unter

---

[1]) Photogr. Corresp. 1899, S. 652. — [2]) Ibid. 1899, S. 404.

Bildung von braunen basischen Salzen verändert wird. Das so behandelte Bild läfst sich ebenfalls mit alkalischem Entwickler kräftigen, wie Versuche zeigten, wobei bläulich schwarze Töne erhalten werden.

Thomas Manly[1]) nahm ein englisches Patent auf ein eigenthümliches Copirverfahren mit Mangansalzen, welches er „Ozotypie“ nennt. Zur Durchführung des Verfahrens wird Papier oder ein anderes passendes Material mit einer wässerigen Flüssigkeit präparirt, welche Chromate (resp. Chromsäure), Mangansalze und ein Präservativ (Borsäure, Aluminiumsulfat) enthält. Man copirt unter einem Negative und erhält ein braunes Positiv, welches mit Wasser gut gewaschen wird. Dieses Bild enthält nun Mangandioxyd oder -Oxyd und wird auf verschiedene Weise weiter behandelt. Entweder man quetscht mit Essigsäure-Hydrochinon-Eisensulfatlösung behandeltes Kohlepapier auf, läfst trocknen, legt dann erst eine halbe Stunde in kaltes Wasser, worauf man mit Wasser von 43° C. entwickelt; das Manganoxyd hat bei dieser Behandlung die entsprechenden Theile der Gelatineschicht des Pigmentpapieres unlöslich gemacht und man erhält ein Pigmentbild, oder: man behandelt das Manganoxydbild mit einer Anilinsulfatlösung, wodurch man ein grünes Bild erhält, welches, mit Ammoniak behandelt, purpurroth wird. Auch durch Behandeln mit Phenolen oder Amidophenolen, welche bei Oxydation Farben liefern, lassen sich mit den Mangancopien verschiedenfarbige Bilder erzielen.

Ein neues Copirverfahren mit Silberphosphat veröffentlichte Dr. J. Mayer[2]). Er fällt eine Lösung von Silbernitrat mit Natriumphosphat, wäscht aus, löst das Silberphosphat in concentrirter Weinsäurelösung und verdünnt mit Wasser. Mit dieser „Emulsion“ werden Papiere, Stoff etc. lichtempfindlich gemacht. Man erhält Copien, welche leicht Platintonung annehmen.

Von den selteneren Edelmetallen wird aufser dem Platin neuester Zeit Palladium zur Tonung von Silberbildern verwendet. Vorschriften hierzu giebt Ardasseer[3]), welcher eine sehr schwache Kochsalz- und citronensäurehaltige Palladiumchloridlösung verwendet. Die Tonung, d. h. die Umsetzung des Silbers mit dem Palladiumsalz, ist eine viel vollkommenere als bei der Platintonung und die Copien zeichnen sich durch einen warmen Sepiaton aus und sind sehr haltbar, wie aus Versuchen, welche H. Kessler anstellte, hervorgeht[4]).

[1]) Brit. Journ. Photogr. 1899, S. 189. — [2]) Phot. Mitth. 1899, S. 381, wie Brit. Journ. Photogr. 1899. — [3]) Brit. Journ. Photogr. 1900, S. 200. — [4]) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1900, S. 62.

Rapp[1]) verstärkt Platindrucke in der Weise, dafs er durch Behandeln mit einer Silbernitrat-Gallussäurelösung Silber auf das Bild niederschlägt und dann das Silberbild durch Tonung in einem Platinchlorür-Phosphorsäurebade in ein Platinbild umsetzt.

Ueber den Gummidruck, ein photographisches Copirverfahren, welches auf der Eigenschaft chromathaltiger Gummischichten, im Lichte unlöslich zu werden, beruht, liegen zahlreiche Publicationen vor. So schreiben F. Müller in München[2]), J. Hofmann[3]), Hildesheimer[4]), R. Rapp[5]) u. a. über diesen Gegenstand. Seit sich dieses Verfahren, welches gestattet, beliebig gefärbte Drucke mit Hülfe der entsprechenden Aquarellfarben herzustellen, bei Amateuren zur Herstellung künstlerisch wirksamer Bilder so eingebürgert hat, werden auch eigens für diesen Zweck geriebene Farben und neuester Zeit sogar präparirte Papiere[6]) in den Handel gebracht.

Sepiafarbenes Kohlepapier für Aetzzwecke (Heliogravüre) wird durch Giefsen einer Masse, bestehend aus Gelatine (10), Gummi arabicum (10), Fischleim (50), Kandiszucker (5), destillirtes Wasser (300), Kaliumbichromat (5), syrischen Asphalt (3), Colophonium (1) und rothes Akaroidharz (1), im warmen Zustande auf nivellirte Glasplatten, Auflegen von Papier, Trocknenlassen und Abziehen von den Glasplatten dargestellt; es mufs jedoch am selben Tage verarbeitet werden, da es wegen des Chromatgehaltes nicht haltbar ist. Fleck[7]).

Zur Präparation von Papier zur doppelten Uebertragung im Pigmentdrucke empfiehlt H. W. Bennet[8]) die Präparation des betreffenden Papieres, das verwendet werden soll, mit einer Lösung aus 7,5 g Nelsongelatine in 75 ccm Wasser, zu der man 1,25 g Chromalaun in 60 ccm Wasser gelöst setzt. Das Papier mufs ein zweites Mal nach dem Trocknen mit dieser Flüssigkeit gestrichen werden; es hält sich unbegrenzt lange.

Zur Herstellung von sehr harten Negativlacken für photographische Zwecke empfiehlt E. Valenta eine Lösung von Manilacopal in Epichlorhydrin, sowie eine solche von Angolacopal in demselben Lösungsmittel unter Zusatz von Alkohol[9]).

---

[1]) Photogr. Corresp. 1899, S. 198. — [2]) Atelier f. Photogr. 1899, S. 148. — [3]) Photogr. Centralbl. Heft 18. — [4]) Ibid. Nr. 68. — [5]) Broschüre über Gummidruck. — [6]) Von der „Gum Bichromat Paper Company" in London. — [7]) Photogr. Chronik 1899, Nr. 85. — [8]) Photogr. Mitth. 1899, S. 214. — [9]) Photogr. Corresp. 1899, S. 333.

SACHREGISTER.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Z.

AUTORENREGISTER.

A.

B.

C.

D.

E.

H.

I.

J.

K.

L.

U.

V.

W.

Berichtigungen.

S. 34, Z. 22 von oben lies viel statt niel.
S. 174, Z. 5 von oben lies Methylpiperazin statt Methypiperizin.
S. 391, Z. 2 von unten lies Indazoltriazolen statt Indazotriazolen.
S. 438, Z. 11 von oben lies Indoxylkörper statt Indioxylkörper.